

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA I



TESIS DOCTORAL

**Nuevas Propiedades en Materiales Ferroeléctricos
Clásicos:
Modulación del Comportamiento Estructural y
Eléctrico en Niobatos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Almudena Torres Pardo

Bajo la dirección de los doctores:

**Esther García González
José María González Calvet**

Madrid, 2010

ISBN: 978-84-693-2378-8

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I



Nuevas Propiedades en Materiales Ferroeléctricos Clásicos:

Modulación del Comportamiento Estructural y

Eléctrico en Niobatos

ALMUDENA TORRES PARDO

Madrid 2009

Almudena Torres Pardo

**Nuevas Propiedades en Materiales Ferroeléctricos Clásicos:
Modulación del Comportamiento Estructural y
Eléctrico en Niobatos**

MEMORIA
para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS



DIRECTORES:

ESTER GARCÍA GONZALEZ
Profesor titular UCM

JOSÉ M. GONZÁLEZ CALBET
Catedrático de Q. Inorgánica

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Inorgánica I

Madrid 2009

A Pilar y Paco

*“Entonces comprendí que la inmortalidad
puede cobrarse por adelantado”*

(Luis García Montero)

*“The important thing in science is not so much
to obtain new facts as to discover new ways of
thinking about them”*

(William L. Bragg)

Gracias

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a mis directores de tesis, la Dra. Ester García González y el Dr. José M. González Calbet. Este trabajo no habría sido posible sin vuestra dedicación continua. Gracias por todo el conocimiento que me habéis transmitido a lo largo de estos años, por ofrecerme vuestro tiempo y estar siempre dispuestos a ayudarme. Gracias por transmitirme el entusiasmo por continuar aprendiendo cada día y, especialmente, gracias por confiar en mí.

Quiero hacer extensible este agradecimiento al Dr. Ricardo Jiménez. Gracias por la realización de las medidas eléctricas y la inestimable ayuda prestada para su interpretación. Gracias por implicarte en este trabajo, por tu paciencia y por tu continua disposición. Gracias por transmitirme tus conocimientos y compartir conmigo tus ideas.

También quiero manifestar mi agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que han hecho posible la realización de este trabajo:

Agradezco a la Universidad Complutense de Madrid la financiación recibida a lo largo de estos años a través del Programa de Formación de Personal Investigador de la UCM.

Al Dr. José M. González Calbet y al Dr. Emilio Morán, directores del Dpto. de Química Inorgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid en etapas sucesivas y en cuyas instalaciones se ha realizado este trabajo, mi agradecimiento por las facilidades prestadas.

Mi agradecimiento al Dr. Miguel Alguero, jefe del Dpto. de Materiales Ferroeléctricos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), por todas las facilidades prestadas y por poner a mi disposición las instalaciones del departamento.

A la Dra. María Vallet, directora del Dpto. de Química Inorgánica y Bioinorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid por poner a mi disposición la infraestructura de su departamento.

I would like to thank Prof. Jean-Marc Triscone (Geneva University) for accepting me in his research group for three months and providing every facility during my stay in his laboratory. Thanks to Matt, Nicolas S., Nicolas R., Anna-Sabina, Pablo, Celine, Andrea and Jill for your help during my stay there. Thanks for the good times (Sluuurp!).

I would like to thank Prof. Reinhard Nesper (ETH Zürich) for allowing me to visit his laboratory for two months. I am very much indebted to Dr. Frank Krumeich for giving me the opportunity to work with the STEM microscope in the Microscopy Center ETH Zürich. Thanks for your patience in teaching me. Thanks to Jose, Edu, Julia, Rahul, Dipan and many other so nice mates for being all smiles.

Quiero agradecer al Dr. Julián Velázquez y al Dr. Emilio Matesanz, responsables del C.A.I. de Difracción de Rayos X de la UCM, su continua ayuda durante estos años. Gracias por vuestra simpatía y por hacer que en rayos haya siempre tan buen ambiente. Gracias Emilio por ofrecerme en todo momento tu inestimable ayuda. Tenías razón, lo bonito es estudiar cosas interesantes.

Mi agradecimiento al Dr. Fernando Conde, por la realización de las medidas de rayos X de alta temperatura. Gracias por tu disposición y por tu simpatía.

No puedo dejar de nombrar al Dr. Luis Puebla, director del C.A.I. de Microscopia Electrónica de la UCM y a Juan Luis Baldomero por la ayuda y las facilidades prestadas.

Quiero agradecer a Adrián Gómez Herrero, al Dr. Esteban Urones y al Dr. David Ávila la ayuda prestada en el manejo de los microscopios electrónicos. Gracias Adrián por tu continua disposición y por ayudarme durante todos estos años, cuando el micro daba problemas y cuando quien daba problemas era yo. Gracias por los buenos ratos.

Al Dr. Julio Romero, técnico del C.A.I. de Técnicas Físicas de la UCM por las medidas realizadas.

Al Dr. Javier González Platas por la realización de las medidas de rayos X de baja temperatura en el S.E.G.A.I. de Difracción de rayos X de la universidad de La Laguna (Tenerife).

Mi agradecimiento al Dr. Juan Rodríguez Carvajal por la ayuda prestada en la realización de las medidas de neutrones en el ILL (Grenoble).

Mi agradecimiento a Juan Garvín y Matilde León por su continua disponibilidad, amabilidad y cariño.

A todo el grupo, la Dra. Marina Parras, el Dr. José Alonso, la Dra. Áurea Varela, el Dr. Julio Ramirez, la Dra. Luisa Ruiz, el Dr. Khalid Boulahya, la Dra. María Hernando, la Dra. Raquel Cortés, Laura Miranda y Ana, gracias por estar siempre dispuestos a ayudar. Gracias por los buenos momentos.

Gracias al grupo de Materiales Ferroeléctricos del ICMC por hacerme sentir uno más.

A todos los compañeros del departamento que en algún momento habéis formado parte de esta aventura, Esteban, Ángel, Eli, Susana, Toño, Sanju, Marta, Vero, Pedro y Jessica, gracias por el buenísimo ambiente durante todos estos años. Gracias por estar siempre dispuestos a echar una mano y a compartir vuestras ideas conmigo. Gracias por los todos momentos que hemos pasado dentro y fuera.

A los que os habéis unido a este tren justo antes de su última parada, Nando, Unhell, Frida, Natalia, Ángel, Steffaan, Nando(2), Ana, Ester, gracias por hacer que esta última etapa se convierta en un recuerdo tan agradable. Gracias por compartir tu tiempo conmigo y sonreír cuando te pregunto si quieres café.

A mi familia, Paco, Pilar, Beatriz y Mar, gracias por estar siempre ahí.

Almudena

Índice

I. Introducción	1
Bibliografía	14
II. Sistema $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$	19
II.A. Estudio de los materiales $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\square_{x/2}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)	23
II.A.1. Síntesis de los materiales	25
II.A.2 Análisis químico	26
II.A.3 Caracterización estructural de los materiales a temperatura ambiente.	27
II.A.3.1 Difracción de rayos X	27
II.A.3.2 Microscopia Electrónica de Transmisión	32
Composición $\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{NbO}_3$ ($x = 0.1$)	33
Composición $\text{Na}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{NbO}_3$ ($x = 0.2$)	37
Composición $\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{NbO}_3$ ($x = 0.3$)	39
Composición $\text{Na}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{NbO}_3$ ($x = 0.4$)	40
II.A.4 Caracterización eléctrica de los materiales	42
II.A.4.1 Intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.2$	42
II.A.4.2 Intervalo de composición $0.2 \leq x \leq 0.4$	48
II.A.5 Caracterización por difracción de rayos X de alta temperatura de las composiciones $x = 0.2$ y $x = 0.3$	52
II.A.6 Discusión	56
II.A.7 Conclusiones	64
II.B. Estudio del óxido $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	67
II.B.1 Síntesis de $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	69
II.B.2 Análisis químico	69

II.B.3 Caracterización estructural a temperatura ambiente. Difracción de rayos X y Microscopia electrónica de transmisión	70
II.B.4 Refinamiento de la estructura por difracción de rayos X y difracción de neutrones	78
II.B.5 Caracterización eléctrica y estructural en función de la temperatura	84
II.B.5.1 Intervalo $100 \leq T \text{ (K)} \leq 350$	87
II.B.5.1 Intervalo $350 \leq T \text{ (K)} \leq 720$	92
II.B.6 Discusión	100
II.B.7 Conclusiones	105
Bibliografía	107
III. Sistema $\text{NaNbO}_3\text{-NaTaO}_3$	111
III.1 Síntesis de los materiales	113
III.2 Análisis químico	114
III.3 Caracterización estructural de los materiales mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica de transmisión	115
III.4 Caracterización eléctrica de los materiales	144
III.5 Caracterización mediante difracción de rayos X de alta temperatura de los materiales de composición $x \leq 0.5$. Estudio de la histéresis térmica	149
III.6 Discusión	158
III.7 Conclusiones	169
Bibliografía	172
IV. Summary and Final Conclusions	177
IV.1 Introduction	179
IV.2 $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$ system	181

IV.2.A $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)	181
IV.2.B $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	185
IV.3 NaNbO_3 - NaTaO_3 system	188
IV.4 Conclusions	194
Anexo A. Técnicas Experimentales Empleadas	195
A.1 Análisis Químico	197
A.2 Caracterización Estructural	197
A.2.1 Difracción de rayos X de polvo	197
A.2.2 Difracción de neutrones	198
A.2.3 Difracción de electrones de área seleccionada y microscopia electrónica de alta resolución	199
A.2.4 Microscopia electrónica de alta resolución en modo barrido en condiciones de contraste Z	201
Caracterización de los materiales por HRSTEM en contraste Z	201
Descripción de la técnica HRSTEM en condiciones de contraste Z	201
A.3 Caracterización Eléctrica	205
A.3.1 Preparación del material cerámico	205
A.3.2 Caracterización dieléctrica de los materiales	206
A.4 Caracterización Magnética	207
Bibliografía	208
Anexo B. Materiales ferroeléctricos. Aspectos Generales	209
B.1 Dominios ferroeléctricos. Curvas de polarización frente a campo	212
B.2 Transiciones de fase ferroeléctricas	216
B.2.1 Transición de fase de segundo orden	217
B.2.2 Transición de fase de primer orden	219
B.3 Variación de parámetros en función de la temperatura	222

B.4 Materiales ferroeléctricos relaxores	226
B.5 Aplicaciones de los materiales ferroeléctricos	230
Bibliografía	234
Anexo C. Datos Estructurales de $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	237
Lista de acrónimos	247

Capítulo I

Introducción

En la última década, se ha llevado a cabo un gran número de estudios dirigidos al entendimiento de las propiedades de los materiales ferroeléctricos clásicos y de aquellos con comportamiento ferroeléctrico relaxor debido a su amplio espectro de aplicaciones tecnológicas [1]. Las cerámicas ferroeléctricas se emplean en aplicaciones basadas tanto en sus propiedades ferroeléctricas como en aquellas derivadas de sus propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas y, entre otros dispositivos, se utilizan en condensadores, sensores de temperatura, transductores de ultrasonido, filtros, resonadores o actuadores [2].

Uno de los materiales más utilizados para la fabricación de estos dispositivos es el óxido ferroeléctrico $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), con estructura tipo perovskita (figura I.1), debido, no sólo a sus excelentes propiedades piezoeléctricas, sino también a la posibilidad de obtener cerámicas con comportamiento ferroeléctrico-relaxor mediante procesos de dopaje [3,4].

Sin embargo, la utilización de plomo en la fabricación de materiales o en aplicaciones comerciales se ha restringido recientemente como consecuencia de su elevada toxicidad, lo que ha impulsado el desarrollo de nuevos materiales ferroeléctricos sin plomo en su composición. En este sentido, las investigaciones se han dirigido hacia la obtención de materiales con propiedades comparables a las de PZT pero que impliquen menor impacto medioambiental [5].

Los nuevos materiales investigados para este propósito han sido principalmente óxidos con estructura tipo perovskita o con estructura derivada del bronce tetragonal, TTB (acrónimo del término inglés *Tetragonal Tungsten Bronze*) [6], aunque investigaciones muy recientes han dado lugar al descubrimiento de comportamiento ferroeléctrico relaxor en la fase FeTiTaO_6 con estructura tipo rutilo [7] y comportamiento

ferroeléctrico en los óxidos KNbW_2O_9 , RbNbW_2O_9 y KTaW_2O_9 con estructura tipo bronce hexagonal [8].

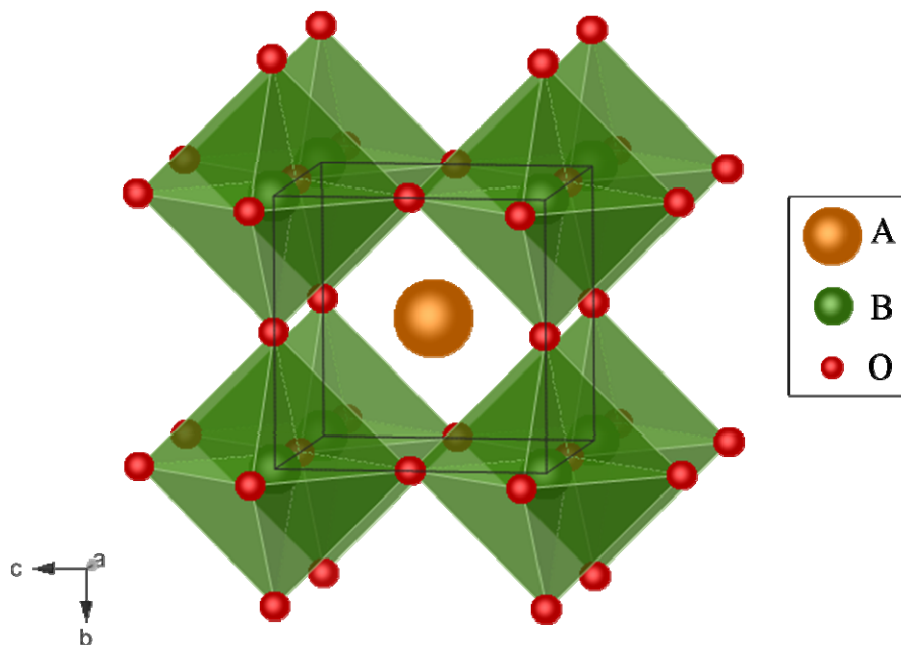


Figura I.1 Representación de la celda unidad de la estructura tipo perovskita ABO_3 . Los cationes B ocupan los huecos octaédricos definidos por el empaquetamiento de átomos de oxígeno. El catión A ocupa el hueco cubooctaédrico generado por ocho octaedros $[\text{BO}_6]$ que comparten vértices a lo largo de las tres direcciones del espacio.

Los tipos estructurales perovskita y TTB presentan una gran flexibilidad composicional que se refleja en el gran número de cationes que pueden alojarse en las distintas subredes catiónicas que los constituyen. La naturaleza y tamaño de los cationes presentes en las distintas posiciones de la estructura, así como el grado de orden que pueden presentar en una misma posición cristalográfica, son parámetros que ejercen una gran influencia en las propiedades dieléctricas y posibilitan la obtención de un amplio abanico de materiales funcionales [9,10]. En particular, la distribución desordenada de iones ocupando la misma posición cristalográfica está asociada a la obtención de materiales ferroeléctricos con comportamiento tipo relaxor [11,12]. Así, la

influencia de los defectos puntuales generados en los procesos de sustitución aniónica/catiónica (dopaje) en las propiedades dieléctricas ha sido objeto de numerosas investigaciones. Estas sustituciones originan variaciones en la estructura de los materiales que tienen una influencia importante sobre sus propiedades y, por tanto, el estudio de los procesos de dopaje se ha desarrollado tanto desde la perspectiva de una investigación básica como desde la de un trabajo dirigido a la obtención de materiales con potenciales aplicaciones.

La mayor parte de los estudios efectuados sobre perovskitas sin plomo con propiedades ferroeléctricas ha girado en torno al dopaje de materiales para mejorar sus propiedades, aumentando su capacidad de polarización o disminuyendo su conductividad. Así, se han estudiado numerosas composiciones derivadas del óxido ferroeléctrico BaTiO_3 por sustituciones homovalentes como $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ y $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ce}$) [13,14] o heterovalentes ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_{x/2}\text{La}_{x/2}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_{2x/3}\square_{x/3}\text{TiO}_3$ $\text{A} = \text{La}, \text{Bi}$, $\text{Ba}_{1-x}\square_{x/2}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$, $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$, $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3$) [15-18] que exhiben comportamiento ferroeléctrico clásico o comportamiento ferroeléctrico relaxor en función de la composición.

La búsqueda de nuevos materiales ferroeléctricos con carácter relaxor ha experimentado un fuerte impulso en los últimos años. Así, diversos materiales derivados de BaTiO_3 muestran propiedades interesantes en fuerte competencia con los mejores materiales ferroeléctricos relaxores de plomo [18-20]. En los sistemas $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ [21] y $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ [22], se ha descrito una transición gradual desde el comportamiento ferroeléctrico hasta alcanzar el comportamiento ferroeléctrico relaxor debido al aumento del contenido en dopante. El cambio continuo de comportamiento ferroeléctrico a ferroeléctrico relaxor se ha observado principalmente en las disoluciones sólidas tipo

perovskita sin plomo [23], mientras que, en las perovskitas de plomo, sólo composiciones bien definidas conducen a comportamiento ferroeléctrico relaxor. Este cambio continuo en las propiedades se ha investigado en disoluciones sólidas derivadas del BaTiO_3 , tanto en sustituciones que dan lugar a compuestos estequiométricos como no estequiométricos. Sin embargo, en estos sistemas es difícil obtener valores altos de la constante dieléctrica y de las propiedades funcionales cerca de la temperatura ambiente que hagan aptos a los materiales para potenciales aplicaciones.

La relativamente alta temperatura de transición ferro-paraeléctrica, las buenas propiedades piezoeléctricas y el descubrimiento de distintas disoluciones sólidas derivadas de NaNbO_3 que presentan transiciones de fase difusas [24,25] y comportamiento ferroeléctrico relaxor [26] han sido los responsables del impulso experimentado en los últimos años por el estudio de nuevas composiciones basadas en NaNbO_3 .

El interés suscitado por NaNbO_3 tiene su origen en las múltiples transiciones de fase estructurales que presenta así como en las propiedades eléctricas asociadas a los distintos polimorfos. La tabla I.1 resume la secuencia de transiciones de fase observadas en NaNbO_3 en función de la temperatura [27,28]. De las seis transiciones de fase, las tres de menor temperatura están relacionadas con variaciones en el desplazamiento de los átomos de Nb respecto al centro del octaedro $[\text{NbO}_6]$, mientras que las tres de más alta temperatura son debidas a la variación en la magnitud del giro de los octaedros que forman el esqueleto de la estructura tipo perovskita.

Tabla I.1 Secuencia de transiciones de fase de los distintos polimorfos de NaNbO_3 al aumentar la temperatura.

T (K)	Fase	Grupo espacial	Comportamiento eléctrico	Referencias
173	N	$R3c$	Ferroeléctrica	29,30
633	P	$Pbma$	Antiferroeléctrica*	29,31,32
753	R	$Pmnm$	Antiferroeléctrica	28,32
793	S	$Pmnm$	Paraeléctrica	28,33,34
848	T ₁	$Cmcm$	Paraeléctrica	28,33,34
913	T ₂	$P4/mbm$	Paraeléctrica	28,33,34
	U	$Pm\bar{3}m$	Paraeléctrica	33-35

* Fase mayoritaria que coexiste con la fase ferroeléctrica Q ($P2_1ma$) [36]

Aunque NaNbO_3 es antiferroeléctrico a temperatura ambiente, la fase P coexiste con la fase ferroeléctrica Q en el intervalo aproximado de temperaturas 393-533 K [31,37]. La relación estructural entre las fases P y Q fue estudiada por *Megaw y col.* [33]. Estos autores describieron el polimorfo P como una fase de simetría ortorrómbica, grupo espacial $Pbma$ (No. 57) y parámetros de celda unidad $a \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 4a_c$, $c \approx \sqrt{2}a_c$ (figura I.4a).

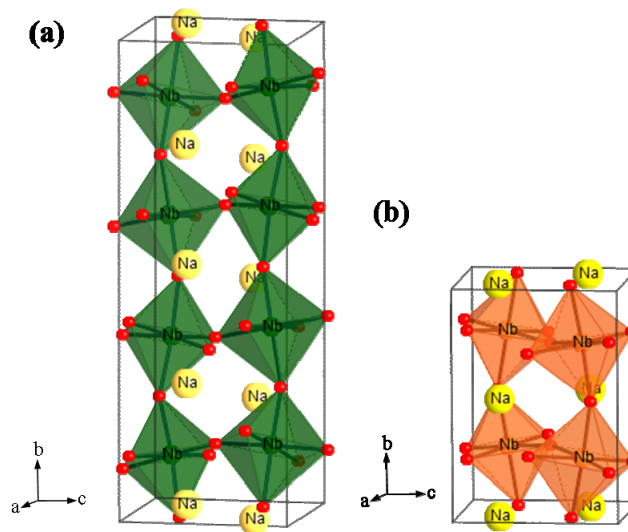


Figura I.4 Representación esquemática de la estructura de las fases (a) P y (b) Q de NaNbO_3 .

En esta fase se observa que a lo largo de una columna de octaedros paralela a [010], el desplazamiento de un par de átomos de Nb es antiparalelo al par de átomos de Nb siguiente por lo que se origina un alineamiento antiparalelo de los vectores de polarización en la celda unidad que da lugar al comportamiento antiferroeléctrico que tiene esta fase. Por otra parte, la fase ferroeléctrica Q tiene simetría ortorrómbica, grupo espacial $P2_1ma$ (No. 26) y parámetros de celda unidad $a \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 2a_c$, $c \approx \sqrt{2}a_c$ [36]. En este caso, la rotación de los octaedros a lo largo de la dirección [010] se produce en un único sentido como consecuencia de la mayor simetría y, por tanto, la fase Q podría describirse como la estructura de la fase P considerando, únicamente, la mitad de la estructura a lo largo del eje b (figura I.4b).

La estabilización de la fase ferroeléctrica es posible mediante la aplicación de un campo eléctrico [37] o bien mediante la formación de disoluciones sólidas. Entre ellas, las del tipo $\text{NaNbO}_3\text{-ABO}_3$ ($\text{ABO}_3 = \text{LiNbO}_3$ [38], KNbO_3 [39]) inducen la estabilización de la fase ferroeléctrica con actividad piezoeléctrica, interesante para el desarrollo de dispositivos piezoeléctricos de alta temperatura. Los estudios llevados a cabo sobre el sistema $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3$ señalan a estos óxidos como buenos materiales piezoeléctricos, obteniéndose la mejor respuesta piezoeléctrica para la relación molar $\text{Na:K} = 1$ o próxima a este valor [40-43]. En particular, las investigaciones más recientes señalan que el dopaje de estos materiales en ambas subredes catiónicas permite mejorar significativamente sus propiedades, siendo Ta, Li o Sb los elementos más utilizados para este propósito [44-49].

Además de la inclusión de impurezas mediante sustitución isovalente con dopantes que modifiquen las propiedades de los cristales, también se han efectuado sustituciones que inducen la desviación controlada de la estequiometría. Así, en los óxidos $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$ [50] y NaNbO_{3-x} [51], se ha examinado la influencia de la reducción de los iones Nb(V)

y la formación de vacantes oxígeno en la conductividad electrónica de NaNbO_3 . Se ha analizado, además, su efecto sobre la variación en la temperatura del máximo de la permitividad, sin observar modificación en el carácter antiferroeléctrico de NaNbO_3 .

De forma análoga, la sustitución progresiva de Na por elementos alcalinotérreos permite generar no estequiometría en la subred A del óxido NaNbO_3 . Los estudios efectuados en este sentido se han centrado en diferentes composiciones cerámicas pertenecientes a los sistemas $\text{NaNbO}_3\text{-Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ y $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$ [26]. En particular, el sistema $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$ lleva asociada la formación de una concentración progresiva de vacantes A, a medida que aumenta el contenido de Sr. Este sistema fue previamente estudiado por Morin *y col.* [52] que establecieron la formación de dos disoluciones sólidas con estructura tipo perovskita $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ para los intervalos $(0 \leq x \leq 0.03)$ y $(0.14 \leq x \leq 0.5)$, coexistiendo ambas en el margen de composición intermedio. Esta discontinuidad se extiende a las propiedades, atribuyendo a la primera comportamiento antiferroeléctrico y ferroeléctrico a la segunda. Sin embargo, no se asigna papel alguno a la concentración creciente de vacantes A generadas al introducir Sr ni a su influencia en la modificación de las propiedades ferroeléctricas.

Parece, por tanto que NaNbO_3 es un excelente candidato para desarrollar un estudio detallado de la evolución de su estructura y de sus propiedades como consecuencia del proceso de dopaje. Así, en el capítulo II de esta memoria se abordará el estudio del sistema $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$ que permitirá entender el efecto del dopaje de la subred catiónica A de NaNbO_3 sobre las propiedades eléctricas. Además, la influencia de la creación de vacantes catiónicas en las propiedades dieléctricas es un fenómeno apenas estudiado y sólo existe un pequeño número de ejemplos recogidos en la bibliografía [15,53,54]. Por tanto, la caracterización de este sistema permitirá llevar a cabo un

estudio simultáneo de la evolución estructural y microestructural a través del proceso de dopaje y la relación de dicha evolución con las propiedades eléctricas observadas.

El diagrama de fases del sistema $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$ obtenido por Morin *y col.* [52] indica, además, la estabilización de una disolución sólida ferroeléctrica a temperatura ambiente con estructura tipo TTB en el intervalo de composición $0.7 \leq x \leq 0.8$ ($\text{Sr}_{x/2}\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3 \rightleftharpoons \text{Sr}_{5(x/2)}\text{Na}_{5(1-x)}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$). Los niobatos ferroeléctricos cuaternarios con estructura derivada de la estructura tipo TTB son uno de los sistemas que han despertado mayor interés en los últimos años. En concreto, el sistema $(\text{Sr/Ba})_5\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [55,56] constituye una de las disoluciones sólidas más ampliamente investigadas. Desde el punto de vista topológico, la estructura tipo TTB puede considerarse relacionada con la estructura tipo perovskita por el giro de 45° , en esta última, de un grupo de cuatro octaedros BO_6 que comparten vértices dando lugar a la formación de tres tipos de túneles con geometría cuadrada (A1), pentagonal (A2) y triangular (C), como se muestra en la figura I.2 [57].

La estructura ideal del bronce tetragonal, $(\text{A1})_2(\text{A2})_4\text{C}_4\text{B}_{10}\text{O}_{30} \rightleftharpoons (\text{A1})(\text{A2})_2\text{C}_2\text{B}_5\text{O}_{15}$, presenta simetría tetragonal, grupo espacial $\text{P4}/mbm$ (No.127) y parámetros de celda $a_{\text{TTB}} = b_{\text{TTB}} \approx 1.2 \text{ nm}$, $c_{\text{TTB}} \approx 0.4 \text{ nm}$ (figura I.3). Sin embargo, puede producirse la pérdida de la simetría tetragonal como consecuencia del giro cooperativo de los octaedros para dar lugar a la formación de una superestructura con simetría ortorrómbica y parámetros de celda $a_{\text{ORT}} \approx b_{\text{ORT}} = \sqrt{2}a_{\text{TTB}} \approx 1.7 \text{ nm}$, $a_{\text{ORT}} = 2c_{\text{TTB}} \approx 0.8 \text{ nm}$ (figura I.3).

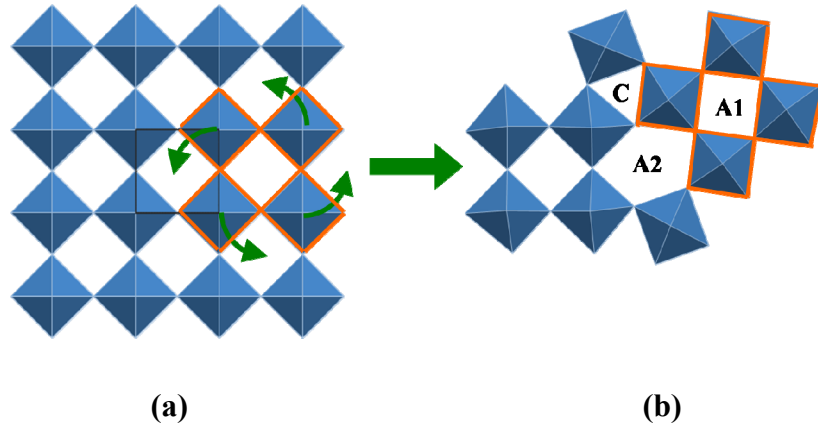


Figura I.2 (a) Representación de la estructura tipo perovskita donde se señala el giro de un grupo de cuatro unidades BO_6 para dar lugar en (b) a los tres tipos de huecos con geometría cuadrada (A1), pentagonal (A2) y triangular (C) que constituyen el esqueleto estructural TTB. Figura adaptada a partir de la referencia [57].

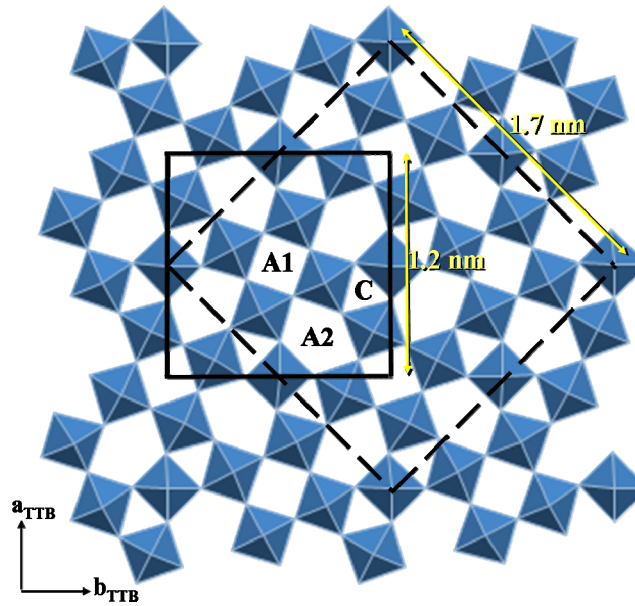


Figura I.3 Estructura del bronce tetragonal (TTB) en la proyección ab . Se señala con línea continua la celda unidad básica TTB ($a_{\text{TTB}} = b_{\text{TTB}} \approx 1.2 \text{ nm}$, $c_{\text{TTB}} \approx 0.4 \text{ nm}$) y con línea discontinua la celda unidad ortorrómbica ($a_{\text{ORT}} \approx b_{\text{ORT}} \approx \sqrt{2}a_{\text{TTB}} \approx 1.7 \text{ nm}$, $c_{\text{ORT}} \approx 2c_{\text{TTB}} \approx 0.8 \text{ nm}$).

En $(\text{Sr,Ba})_5\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, cinco de los seis huecos pentagonales y cuadrados (huecos A1 y A2) de la celda básica TTB están ocupados por los átomos de Sr y Ba, permaneciendo vacíos los huecos C que pueden ser únicamente ocupados por cationes de pequeño

tamaño como el Li^+ . La sustitución de uno de los cationes divalentes por un catión monovalente permite la ocupación de todos los huecos A1 y A2 como ocurre en el caso de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ [58] y de $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ [59].

El sistema $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BSNN) también ha atraído la atención debido a propiedades como su elevada actividad electroóptica. Tanto las propiedades ferroeléctricas como los aspectos estructurales de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN), han sido extensamente caracterizadas [58,60-63]. Sin embargo, el otro extremo de la disolución sólida, $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (SNN), ha sido objeto de menor atención, especialmente en lo que se refiere al aspecto estructural. El estudio más reciente describe al material como un bronce tetragonal tipo TTB [64]; sin embargo, los trabajos anteriores señalan que el material presenta una superestructura ortorrómbica del TTB [65,66] (véase la figura I.3 donde se muestra esquemáticamente la relación entre ambas celdas), siendo ésta la descripción estructural mayoritariamente aceptada. En cualquier caso, ninguno de los trabajos publicado hasta ahora ha permitido explicar la relación entre las propiedades eléctricas de $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ y su estructura de forma equivalente a los estudios realizados sobre el compuesto homólogo de bario. En este sentido, la estabilización de una fase con estructura tipo TTB de composición nominal $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ en el estudio del sistema $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$ abordado en el capítulo II, permitirá establecer la relación entre la estructura y las propiedades dieléctricas en este material así como el estudio comparativo con el compuesto homólogo de bario $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

Aunque en los últimos años la obtención de materiales con comportamiento ferroeléctrico a partir de NaNbO_3 se ha llevado a cabo principalmente efectuando distintos dopajes en la subred catiónica A, dicho comportamiento también puede alcanzarse mediante la sustitución del niobio por cationes isovalentes. Investigaciones realizadas en el sistema $\text{NaNbO}_3\text{-NaTaO}_3$ han originado la obtención de materiales

ferroeléctricos a partir de un valor umbral de dopante, manteniéndose el carácter antiferroeléctrico para valores de dopaje inferiores [67,68]. Sin embargo, en estos trabajos no se realiza ningún estudio estructural ni se da interpretación alguna a la acusada discontinuidad descrita para las propiedades eléctricas en la región intermedia de la disolución sólida. De esta forma, en el capítulo III se abordará el estudio del sistema $\text{NaNbO}_3\text{-NaTaO}_3$ con el objetivo de determinar la influencia que ejerce la concentración de dopante en la subred catiónica B sobre las propiedades eléctricas de los distintos materiales constituyentes del sistema. En este caso, la caracterización sistemática tanto estructural como eléctrica realizada sobre todas las composiciones permitirá proporcionar una interpretación a la variación observada en las propiedades eléctricas a medida que aumenta la concentración de dopante.

Bibliografía

- [1] Xu, G.; Zhong, Z.; Bing, Y.; Ye, Z.-G.; Shirane, G. *Nature Mater.* **2006**, *5*, 134.
- [2] Uchino, K., *Ferroelectric Devices* (Eds: Marcel Dekker), Pennsylvania, USA, **2003**.
- [3] Lente, M. H.; Moreira, E. N.; Garcia, D.; Eiras, J. A.; Neves, P. P.; Doriguetto, A. C.; Mastelaro, V. R.; Mascarenhas, Y. P. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 054106.
- [4] Long, X.; Ye, Z.-G. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 124101.
- [5] Saito, Y.; Takao, H.; Tani, T.; Nonoyama, T.; Takatori, K.; Homma, T.; Nagoya, T.; Nakamura, M. *Nature* **2004**, *432*, 84.
- [6] A. Magnéli, *Ark. Kem*, **1**, (1949).
- [7] Mani, R.; Achary, S. N.; Chakraborty, K. R.; Deshpande, S. K.; Joy, J. E.; Nag, A.; Gopalakrishnan, J.; Tyagi, A. K. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1348.
- [8] Chang, H. Y.; Sivakumar, T.; Ok, K. M.; Shiv Halasyamani, P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8511.
- [9] Bhalla, A. S.; Guo, R.; Roy, R. *Mat. Res. Innovat.* **2000**, *4*, 3
- [10] Simon, A.; Ravez, J. *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 1268 (ver referencias incluidas).
- [11] Borov, A. A.; Ye, Z.-G. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 31.
- [12] Hornebecq, V.; Elissalde, C.; Weill, F.; Villesuzanne, A.; Menetrier, M.; Ravez, J. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 1037.
- [13] Ravez, J.; Simon, A. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 1199.
- [14] Ravez, J.; Simon, A., *J. Korean Phys. Soc.* **1998**, *32*, S955.
- [15] Ravez, J.; Simon, A., *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 525.
- [16] Ravez, J.; Simon, A., *Phys. Status Solidi a* **2000**, *178*, 793.
- [17] Ravez, J.; Simon, A., *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 260.

-
- [18] Khemaken, H.; Simon, A.; Von der Mürhll, R.; Ravez, J. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2000**, *12*, 5951.
- [19] Lu, S. G.; Xu, Z. K.; Chen, H. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5319
- [20] Yu, H.; Ye, Z.-G. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 034114.
- [21] Sciau, P.; Calvarin, G.; Ravez, J. *Solid State Commun.* **2000**, *113*, 77.
- [22] Lei, C.; Bokov, A. A.; Ye, Z.-G. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 084105.
- [23] Simon, A.; Ravez, J.; Maglione, M. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2004**, *16*, 963.
- [24] Raevski, I. P.; Prosandeev, S. A. *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, *63*, 1939.
- [25] Raevski, I. P.; Reznitchenko, L. A.; Malitskaya, M. A.; Shilkina, L.A.; Lisitsina, S. O.; Raevskaya, S. I.; Kuznetsova, E. M. *Ferroelectrics*, **2004**, *299*, 95.
- [26] Raevskaya, S. I.; Reznitchenko, L. A.; Raevski, I. P.; Titov, V. V.; Titov, S. V.; Dellis, J.-L. *Ferroelectrics* **2006**, *340*, 107.
- [27] Megaw, H. D. *Ferroelectrics*, *7*, **1974**, 87.
- [28] Darlington, C. N. W.; Knight, K. S. *Physica B*, *266*, **1999**, 368.
- [29] Cross, L. E.; Nicholson, B. J. *Phil. Mag.*, *46*, **1955**, 453.
- [30] Darlington, C. N. W.; Megaw, H. D. *Acta Cryst.*, *B29*, **1973**, 2171.
- [31] Lefkowitz, I.; Lukaszewicz, K.; Megaw, H. D. *Acta Cryst.*, *20*, **1966**, 670.
- [32] Sakowski-Cowley, A. C.; Lukaszewicz, K.; Megaw, H. D. *Acta Cryst.*, *B25*, **1969**, 851.
- [33] Ahtee, M.; Glazer, A. M.; Megaw, H. D. *Phil. Mag.*, *26*, **1972**, 995.
- [34] Darlington, C. N. W.; Knight, K. S. *Acta Cryst.*, *B55*, **1999**, 24.
- [35] Ahtee, M.; Glazer, A. M.; Megaw, H. D. *Phil. Mag.*, *26*, **1972**, 1119.
- [36] Shuvaeva, V. A.; Antipin, M. Yu.; Lindeman, S. V.; Fesenko, O. E.; Smotrakov, V. G.; Struchkov, Yu. T. *Ferroelectrics* **1993**, *141*, 307.
- [37] Konieczny, K. *Mat. Science Eng.* **1999**, *860*, 124.

- [38] Jiménez, R.; Sanjuán, M. L.; Jiménez, B. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 7493.
- [39] Ivliev, M. P.; Raevskii, I. P.; Reznichenko, L. A.; Raevskaya, S. I.; Sakhnenko, V. P., *Phys. Solid State* **2003**, *45*, 1984.
- [40] Shirane, G; Newnham, R; Pepinsky, R. *Phys. Rev. B* **1954**, *96*, 581.
- [41] Egerton, L.; Dillon, D. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1959**, *42*, 438.
- [42] Jaeger, R. E.; Egerton, L. *J. Am. Ceram. Soc.* **1962**, *45*, 209.
- [43] Haertling, G. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1967**, *50*, 329.
- [44] Saito, Y.; Takao, H.; Tani, T.; Nonoyama, T; Takatori, K.; Homma, T.; Nagoya, T.; Nakamura, M. *Nature* **2004**, *432*, 84.
- [45] Guo, Y.; Kakimoto; K. Ohsato, H. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4121.
- [46] Hollenstein, E.; Davis, M.; Damjanovic, D.; Setter, N. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 182905.
- [47] Zhang, S.; Xia, R.; Shrout, T. R. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 104108.
- [48] Zuo, R.; Fang, X.; Ye, C. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 092904.
- [49] Zuo, R.; Ye, C.; Fang, X. *J. Phys. Chem. Solid* **2008**, *69*, 230.
- [50] Zhelnova, O. A.; Raevski, I. P.; Reznichenko, L. A. *Ferroelectrics Letters*, **1990**, *11*, 57.
- [51] Molak, A., *Solid State Commun.* **1987**, *62*, 413.
- [52] Morin, D.; Colin, J.-P.; Le Roux, G. *Mat. Res. Bull.* **1973**, *8*, 1089.
- [53] Farhi, R.; El Marssi, M.; Simon, A.; Ravez, J. *Eur. Phys J. B* **2000**, *18*, 605.
- [54] Mishchuk, D. O.; V'yunov, O. I.; Ovchar, O. V.; Belous, A. G. *Inorg. Mater.* **2004**, *40*, 1324.
- [55] Jamieson, P.B.; Abrahams, S.C.; Bernstein, J.L. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 5048.
- [56] Fang, T.-T.; Chen, E.; Lee, W.J. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 527.

- [57] Hyde, G.; O’Keeffe, M. *Acta Cryst.* **1973**, *A29*, 243.
- [58] Jamieson, P.B.; Abrahams, S.C.; Bernstein, J.L. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 4352.
- [59] Lanfredi, S.; Cardoso, C. X.; Nobre, M. A. L. *Mater. Sci. Eng. B* **2004**, *112*, 139.
- [60] Toledano, J.C.; Schneck, J. *Solid State Comm.* **1975**, *16*, 1101.
- [61] Van Tendeloo, G.; Amelinckx, S.; Manolikas, C.; Shulin, W. *Phys. Status Solidi A* **1985**, *91*, 483.
- [62] Lin, J.P.; Bursill, L.A. *Acta Cryst.* **1987**, *B43*, 49.
- [63] Labbe, P.; Leligny, H.; Raveau, B.; Schneck, J.; Toledano, J.C. *J. Phys. Condensed Matter* **1990**, *2*, 25.
- [64] Ravez, J.; Budin, J.-P.; Hagenmuller, P. *J. Solid State Chem.* **1972**, *5*, 239.
- [65] Van Uitert, L.G.; Levinstein, H.J.; Rubin, J.J.; Capio, C.D.; Dearborn, E.F.; Bonner, W.A.; *Mat. Res. Bull.* **1968**, *3*, 47.
- [66] Giess, E.A.; Scott, B.A.; Burns, G.; O’Kane, D.F.; Segmüller, A. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1969**, *52* (5), 276.
- [67] Iwasaki, H. *Rev. Electr. Commun. Lab.*, **1964**, *12*, 469.
- [68] Saldel, A.; Von der Mühl, R. Hagenmuller, P. *Mat. Res. Bull.*, **1980**, *15*, 1789.

Capítulo II

Sistema $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio del sistema NaNbO₃-SrNb₂O₆ a partir de su caracterización estructural, microestructural y dieléctrica.

En el sistema NaNbO₃-SrNb₂O₆, la sustitución progresiva del Na por Sr en NaNbO₃ permite la estabilización de fases de composición general Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃, en las que el Nb(V) no modifica su estado de oxidación a expensas de la formación de una concentración variable de vacantes catiónicas en la subred A. Como se señaló en el Capítulo I, este sistema ha sido previamente estudiado por Morin *y col.* [1]. El estudio efectuado por estos autores mediante difracción de rayos X de polvo, revela la formación de cuatro regiones estructurales distintas en todo el intervalo de composición. En primer lugar, describe la formación de los niobatos alcalino y alcalino-térreo correspondientes a las composiciones extremas, una fase intermedia con estructura de bronce tetragonal (estable para el intervalo de composición $0.7 \leq x \leq 0.8$) y, finalmente, la formación de dos disoluciones sólidas con estructura tipo perovskita para los intervalos ($0 \leq x \leq 0.03$) y ($0.14 \leq x \leq 0.5$), que coexisten en el margen de composición intermedio. En el intervalo de composición $0.5 < x < 0.7$, los autores describen la mezcla de una fase con estructura tipo perovskita y otra con estructura tipo bronce tetragonal.

La preparación de los materiales del sistema NaNbO₃-SrNb₂O₆ ha permitido proponer, en primera aproximación, un nuevo diagrama de fases (figura II.1) en el que se muestra la obtención de materiales Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ con estructura perovskita distorsionada en el intervalo $0 \leq x \leq 0.4$ y una mezcla de fases entre una fase tipo perovskita y otra del tipo bronce tetragonal en el intervalo $0.4 < x < 0.8$. Para la composición $x = 0.8$ (Sr_{0.4}Na_{0.2}NbO₃ < > Sr₂NaNb₅O₁₅) se obtiene una fase única con tipo estructural derivado del bronce tetragonal y, finalmente, el intervalo de composición $0.8 < x < 1$ muestra una mezcla de las fases SrNb₂O₆ y bronce tetragonal. Los resultados mostrados en esta memoria revelarán, además, aspectos estructurales más concretos de todas las composiciones estudiadas.

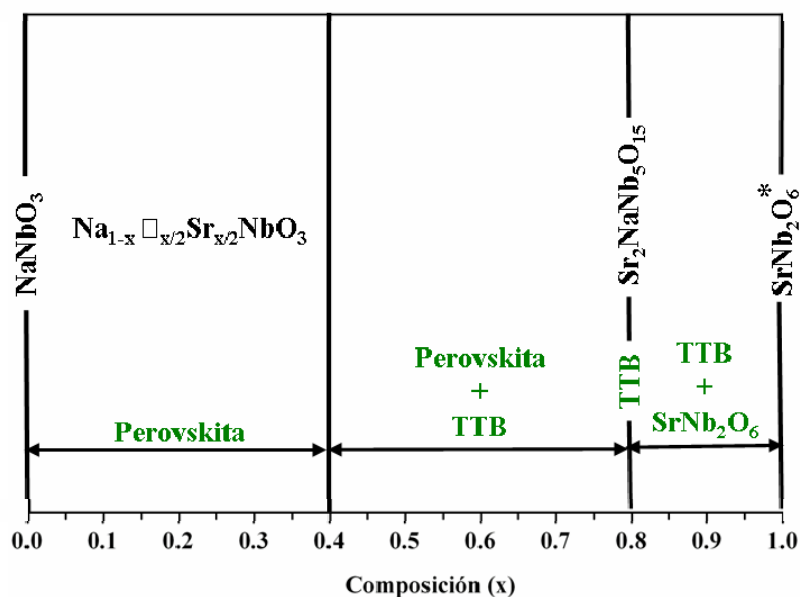
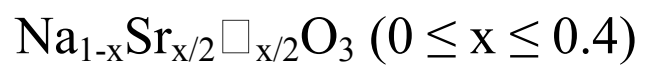


Figura II.1 Diagrama de fases experimental del sistema NaNbO₃-SrNb₂O₆. *La fase SrNb₂O₆ [2], isoestructural con CaTa₂O₆ [3] presenta simetría monoclinica ($\beta = 90.372^\circ$), grupo espacial P2₁/c (nº 14) y parámetros de celda $a = 7.7223 \text{ \AA}$, $b = 5.5944 \text{ \AA}$, $c = 10.9862 \text{ \AA}$.

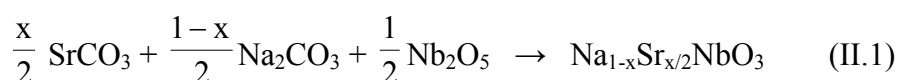
En este capítulo se aborda, en primer lugar, el estudio de los materiales Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ en el margen de composición $0 \leq x \leq 0.4$ y, a continuación, el estudio del óxido Sr₂NaNb₅O₁₅ ($x = 0.8$) con tipo estructural TTB. En ambos casos, se ha realizado la caracterización estructural y eléctrica de los óxidos, permitiendo, así, correlacionar las propiedades dieléctricas con sus características estructurales.

II.A. Estudio de los materiales



II.A.1. Síntesis de los materiales

Las muestras policristalinas de composición nominal Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4) se han obtenido por reacción en estado sólido de SrCO₃ (99.9%, *Merck*), Na₂CO₃ (99.5%, *Merck*) y Nb₂O₅ (99.99%, *Aldrich*), siguiendo el esquema de reacción:



Para cada una de las composiciones preparadas se pesaron cantidades estequiométricas de los productos de partida, se homogeneizó la mezcla mediante molienda manual y se realizó un tratamiento térmico previo de descarbonatación a 1073 K durante 24 horas. Las muestras se sometieron a sucesivos tratamientos térmicos en crisoles de platino. Previamente a cada tratamiento, las muestras se homogeneizaron mediante molienda manual y se prensaron en un molde de 13 mm de diámetro con una presión aplicada de 10 Ton·cm⁻¹. Posteriormente, se enfriaron al aire hasta temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de 1.5 Kmin⁻¹. El desarrollo de las reacciones se siguió por difracción de rayos X de polvo. Concluido el tratamiento térmico, se obtuvo un polvo de color ocre pálido para todas las composiciones preparadas.

No se observó la presencia de óxidos de partida o de fases secundarias en el margen de composición 0 ≤ x ≤ 0.4, mientras que para x > 0.4 se obtuvo siempre la presencia de una fase secundaria con estructura tipo bronce tetragonal. En la tabla II.1 se recogen las composiciones nominales y condiciones de síntesis para las distintas muestras monofásicas preparadas.

Las técnicas empleadas en la caracterización de los materiales preparados están detalladas en el anexo A de la memoria.

Tabla II.1 Composiciones nominales y condiciones de síntesis de las muestras monofásicas en el sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃.

<i>Muestra</i>	<i>Composición nominal</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Tiempo (h)</i>
x = 0	NaNbO ₃	1423	24
x = 0.1	Na _{0.90} Sr _{0.05} NbO ₃	1423	24
x = 0.2	Na _{0.80} Sr _{0.10} NbO ₃	1423	48
x = 0.3	Na _{0.70} Sr _{0.15} NbO ₃	1473	24
x = 0.4	Na _{0.60} Sr _{0.20} NbO ₃	1473	24

II.A.2 Análisis químico

La composición catiónica media de las muestras se ha determinado por espectroscopía de dispersión de longitudes de onda de rayos X (*Wave dispersion spectroscopy*, WDS). En la tabla II.2 se recogen, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para la muestra Na_{0.80}Sr_{0.10}NbO₃. Puede observarse que la composición se encuentra dentro del límite de desviación de la técnica empleada para todos los cristales analizados. La tabla II.3 resume los resultados obtenidos para cada composición observándose un buen acuerdo entre los valores nominal y experimental.

La composición catiónica cristal a cristal de las muestras sintetizadas se ha determinado por espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (*X ray energy dispersion spectroscopy*, XEDS). Los espectros recogidos muestran una relación Sr:Nb constante, de acuerdo con la composición nominal correspondiente para cada estequiometría. La técnica no permite la cuantificación de Na debido a la baja energía de sus rayos X.

Tabla II.2 Resultados del análisis por XEDS de la muestra Na_{0.8}Sr_{0.1}NbO₃.

<i>Análisis</i>	<i>% peso Na</i>	<i>% peso Sr</i>	<i>% peso Nb</i>	<i>Composición experimental</i>
1	15.72	7.04	77.24	Na _{0.82} Sr _{0.09} Nb _{1.00} O _y
2	15.43	7.4	77.17	Na _{0.80} Sr _{0.10} Nb _{1.00} O _y
3	15.31	7.25	77.44	Na _{0.80} Sr _{0.10} Nb _{1.00} O _y
4	15.07	7.72	77.21	Na _{0.79} Sr _{0.10} Nb _{1.00} O _y
5	15.76	7.34	76.9	Na _{0.82} Sr _{0.10} Nb _{0.99} O _y
6	15.81	7.18	77.01	Na _{0.82} Sr _{0.10} Nb _{0.99} O _y
7	14.98	7.49	77.53	Na _{0.78} Sr _{0.10} Nb _{1.00} O _y
8	15.39	7.3	77.31	Na _{0.80} Sr _{0.10} Nb _{1.00} O _y
9	15.94	6.91	77.15	Na _{0.83} Sr _{0.10} Nb _{1.00} O _y
10	15.68	6.76	77.56	Na _{0.82} Sr _{0.09} Nb _{1.00} O _y
11	15.46	7.66	76.88	Na _{0.80} Sr _{0.10} Nb _{0.99} O _y
12	14.76	7.71	77.53	Na _{0.77} Sr _{0.10} Nb _{1.00} O _y
13	15.94	7.02	77.04	Na _{0.73} Sr _{0.10} Nb _{1.00} O _y
14	14.93	7.29	77.78	Na _{0.78} Sr _{0.10} Nb _{1.00} O _y
15	15.97	6.96	77.07	Na _{0.83} Sr _{0.09} Nb _{1.00} O _y
Promedio	15.48	7.27	77.25	Na _{0.81(2)} Sr _{0.10(1)} Nb _{1.00(1)} O _y

Tabla II.3 Resultado promedio del análisis por XEDS del sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ para 0.0 ≤ x ≤ 0.4

<i>Composición nominal</i>	<i>% peso Sr</i>	<i>% peso Na</i>	<i>% peso Nb</i>	<i>Composición experimental</i>
NaNbO ₃	-	19.80	80.22	Na _{1.00(2)} Nb _{1.00(1)} O _y
Sr _{0.05} Na _{0.90} NbO ₃	3.59	17.76	78.65	Sr _{0.05(2)} Na _{0.91(2)} Nb _{1.00(1)} O _y
Sr _{0.10} Na _{0.80} NbO ₃	7.47	15.48	77.12	Sr _{0.10(1)} Na _{0.81(2)} Nb _{1.00(1)} O _y
Sr _{0.15} Na _{0.70} NbO ₃	10.37	13.03	76.64	Sr _{0.14(2)} Na _{0.69(2)} Nb _{1.01(1)} O _y
Sr _{0.20} Na _{0.60} NbO ₃	14.66	10.97	74.39	Sr _{0.21(2)} Na _{0.59(2)} Nb _{0.99(2)} O _y

II.A.3 Caracterización estructural de los materiales a temperatura ambiente

II.A.3.1 Difracción de rayos X de polvo

Los diagramas de difracción de rayos X de polvo registrados a temperatura ambiente (figura II.2) muestran, en primera aproximación, la formación de fases únicas con estructura tipo perovskita en el margen de composición $0 \leq x \leq 0.4$.

El diagrama de difracción para la composición $x = 0$ (figura II.2a) ha sido asignado a la celda unidad de simetría ortorrómbica correspondiente a la fase P del NaNbO₃, grupo espacial *Pbma* (No. 57) y parámetros de celda $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 4a_c$, de acuerdo con la descripción de Lefkowitz *y col.* [4].

En el caso de las muestras dopadas con Sr, los diagramas de difracción de rayos X muestran una disminución de la intensidad de los máximos de difracción correspondientes a la superestructura de orden cuatro a lo largo del eje b de la celda ortorrómbica a medida que aumenta el contenido de Sr. Así, la comparación de las zonas ampliadas de los difractogramas de las figuras II.2a y II.2b muestra claramente la disminución de las intensidades relativas de los máximos de difracción correspondientes a las reflexiones (211), (112) y (151) para la composición $x = 0.1$. El diagrama de difracción de rayos X correspondiente a la composición $x = 0.2$ (figura II.2c) puede asignarse a una celda unidad ortorrómbica, grupo espacial *P2₁ma* (no. 26) y parámetros de celda $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 2a_c$, isoestructural con la fase Q de NaNbO₃ [5]. En el caso de las composiciones $x = 0.3$ y 0.4 (figura II.2d y 2e, respectivamente) se observa una disminución significativa del desdoblamiento de los máximos de difracción. Sin embargo, la presencia de reflexiones extra con respecto a la celda unidad de la perovskita cúbica en torno a 36 y $38^\circ 2\theta$ indica que ambos diagramas de difracción deben asignarse a una celda unidad perovskita ortorrómbica $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$, aunque en el caso de la composición $x = 0.4$ estos máximos de superestructura presentan muy baja intensidad (ver ampliación en figura II.2e). Ningún difractograma muestra la presencia de reflexiones extra que indiquen la formación de superestructuras asociadas a situaciones de orden vacante/Na/Sr, lo que permite considerar una distribución al azar tanto de los cationes como de las vacantes catiónicas en la subred A de la estructura tipo perovskita.

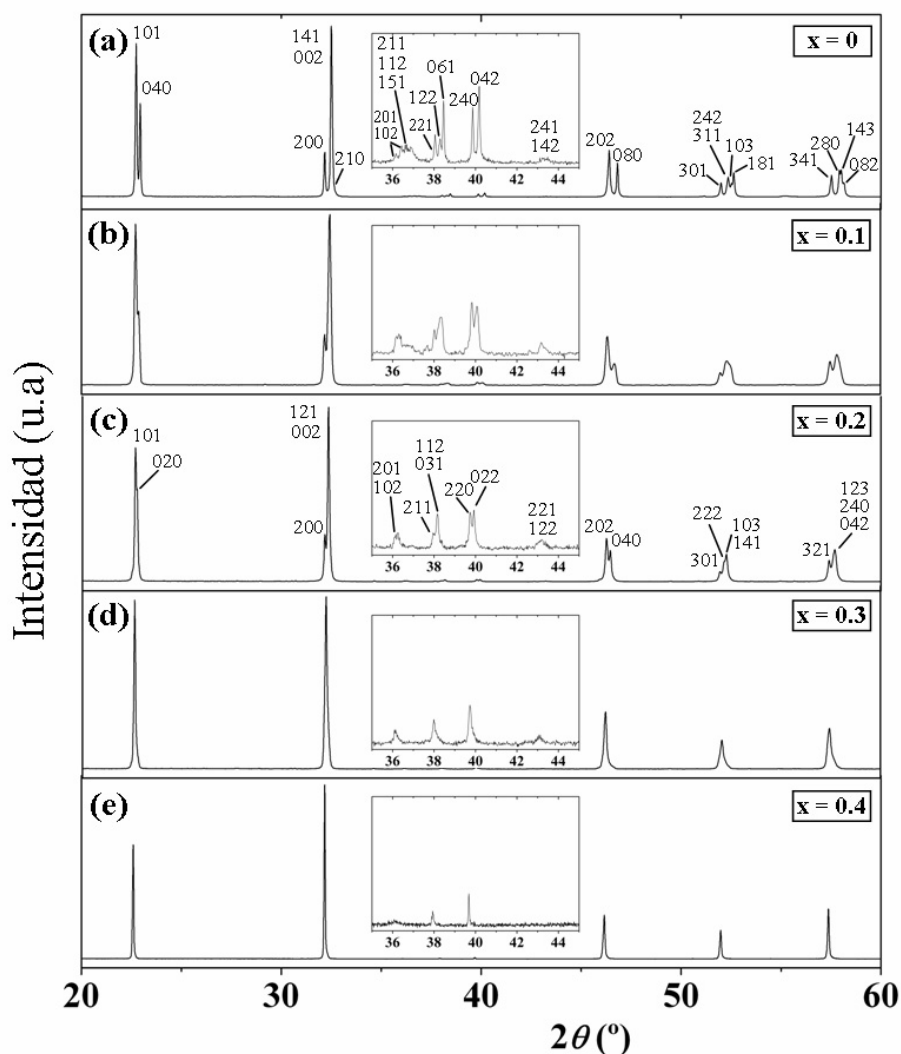


Figura II.2 Diagramas de difracción de rayos X de polvo del sistema $\text{Sr}_{x/2}\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ para las composiciones (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$ y (e) $x = 0.4$. Los índices de Miller se asignan de acuerdo con la celda unidad ortorrómbica ($a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 4a_c$) para las composiciones $0 \leq x \leq 0.1$ y con la celda unidad ortorrómbica ($a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 2a_c$) para las composiciones $0.2 \leq x \leq 0.4$. Se muestra la ampliación del intervalo entre 35.5 y 44.5° en 2θ para cada una de las composiciones.

La disminución del grado de desdoblamiento de los máximos de difracción a medida que aumenta la cantidad de Sr en las muestras sugiere una disminución de la distorsión ortorrómbica conforme aumenta el grado de dopaje.

Efectivamente, los parámetros de red obtenidos a partir del análisis de perfil mediante el método Rietveld de los diagramas de difracción de rayos X reflejan este hecho (tabla II.4). En

la figura II.3a se representan los parámetros de red pseudocúbicos calculados para las distintas composiciones. Como puede observarse, b y c aumentan casi de forma lineal a medida que aumenta el contenido en Sr mientras que a se mantiene prácticamente constante. Por lo tanto, a medida que se introduce Sr en la estructura se observa una disminución de la distorsión ortorrómbica, expresada como $\frac{2 \times (a - c)}{a + c}$, además de un aumento del volumen de la celda (figura II.3b).

Tabla II.4 Parámetros de red, volumen molar y grupo espacial para los materiales del sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ para $0 \leq x \leq 0.4$

Composición nominal	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V _m (nm ³)	Grupo espacial
NaNbO ₃	0.5568(1)	1.5527(2)	0.5504(3)	0.0595	<i>Pbma</i>
Na _{0.90} Sr _{0.05} NbO ₃	0.5567(2)	1.5578(4)	0.5521(2)	0.0598	<i>Pbma</i>
Na _{0.80} Sr _{0.10} NbO ₃	0.5567(2)	0.7816(1)	0.5530(6)	0.0601	<i>P2₁ma</i>
Na _{0.70} Sr _{0.15} NbO ₃	0.5558(1)	0.7843(3)	0.5544(2)	0.0604	<i>P2₁ma</i>
Na _{0.60} Sr _{0.20} NbO ₃	0.5559(2)	0.7870(1)	0.5555(1)	0.0608	<i>P2₁ma</i>

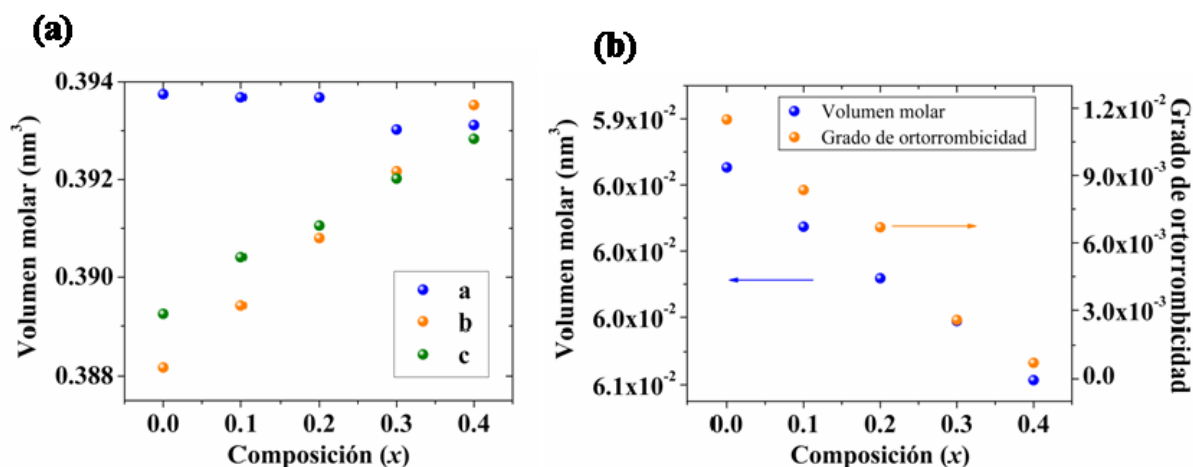


Figura II.3 (a) Variación de los parámetros de celda pseudocúbicos. (b) Variación del volumen molar y del grado de distorsión ortorrómbica en función de la composición para las muestras Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.4$.

El refinamiento llevado a cabo mediante el método Rietveld de los diagramas de difracción de rayos X muestra una distribución desordenada de los cationes Sr²⁺/Na⁺ y las vacantes en las posiciones A. A modo de ejemplo, se presentan los resultados obtenidos en el refinamiento de los rayos X de la muestra Na_{0.8}Sr_{0.1}NbO₃ (figura II.4, tabla II.5).

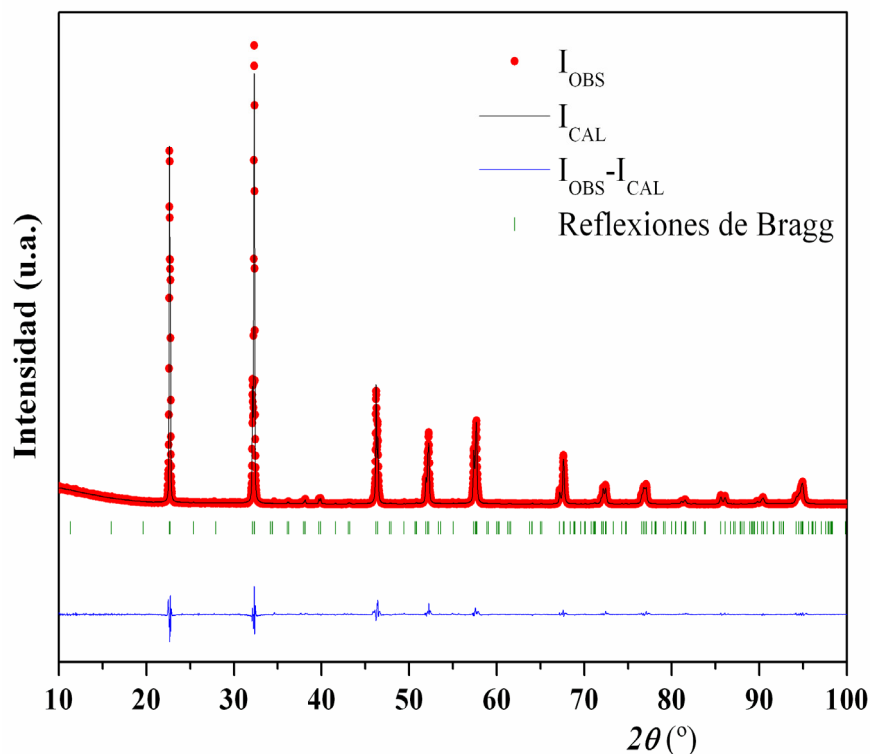


Figura II.4 Ajuste del diagrama de difracción de rayos X de Na_{0.8}Sr_{0.1}NbO₃. Se muestra el diagrama experimental (rojo), calculado (negro) y diferencia entre ambos (azul) además de las reflexiones de Bragg (verde).

Tabla II.5 Parámetros estructurales para el material Na_{0.8}Sr_{0.1}NbO₃ a 300 K

Grupo espacial	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	B _{iso} (Å ²)	R _p	R _{exp}	R _B	χ ²
P2 ₁ ma (26)	0.5567(2)	0.7816(1)	0.5530(6)	0.523	7.98	7.02	3.95	2.80
Átomo	Posición	Ocupación	x/a	y/b	z/c			
Nb	4c	1.00	0.2535(1)	0.2458(2)	0.2492(3)			
Na/Sr(1)	2a	0.787(1)/0.094(2)	0.2758(3)	0	0.7555(7)			
Na/Sr(2)	2b	0.821(3)/0.098(4)	0.2735(2)	0.5	0.7557(5)			
O(1)	2a	1.00	0.2348(2)	0	0.3098(3)			
O(2)	2b	1.00	0.2329(1)	0.5	0.2127(5)			
O(3)	4c	1.00	0.0050(3)	0.2713(5)	0.4985(6)			
O(4)	4c	1.00	-0.0464(5)	0.2291(6)	0.0579(6)			

Como ya se ha señalado, la sustitución progresiva de Na por Sr implica la creación de una cantidad variable de vacantes catiónicas en la subred A de la estructura tipo perovskita en el sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃. Por esta razón, se ha llevado a cabo la caracterización microestructural de los diferentes materiales mediante microscopia electrónica de transmisión con el fin de establecer el papel desempeñado por estas vacantes en la evolución estructural del sistema.

II.A.3.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El estudio mediante difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) llevado a cabo en el sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ ($0 \leq x \leq 0.4$) está de acuerdo con la información estructural suministrada mediante difracción de rayos X y aporta, además, valiosa información adicional referente a la microestructura de los materiales. La caracterización estructural por TEM de NaNbO₃ recogida en la bibliografía se limita a los estudios llevados a cabo por Chen *y col.* [6, 7]. En estos trabajos, recibe especial atención la caracterización mediante SAED de la fase estable a temperatura ambiente en donde se pone de manifiesto que, junto a la fase P, la fase Q aparece como fase minoritaria en los cristales.

La caracterización en el material NaNbO₃ que hemos llevado a cabo mediante microscopia electrónica de transmisión confirma la presencia de las fases P y Q que intercrecen en forma de dominios estructurales. La figura II.5 muestra la imagen de alta resolución de un cristal de NaNbO₃. En el dominio A, la periodicidad de los planos cristalográficos de 1.52 nm a largo de la dirección [010] confirma la formación de la superestructura de orden cuatro correspondiente a la fase P, mientras que, en el dominio B, las distancias de 0.79 nm a lo largo de la dirección [010] ponen de manifiesto la presencia de la superestructura de orden dos a lo largo del eje *b* correspondiente a la fase Q.

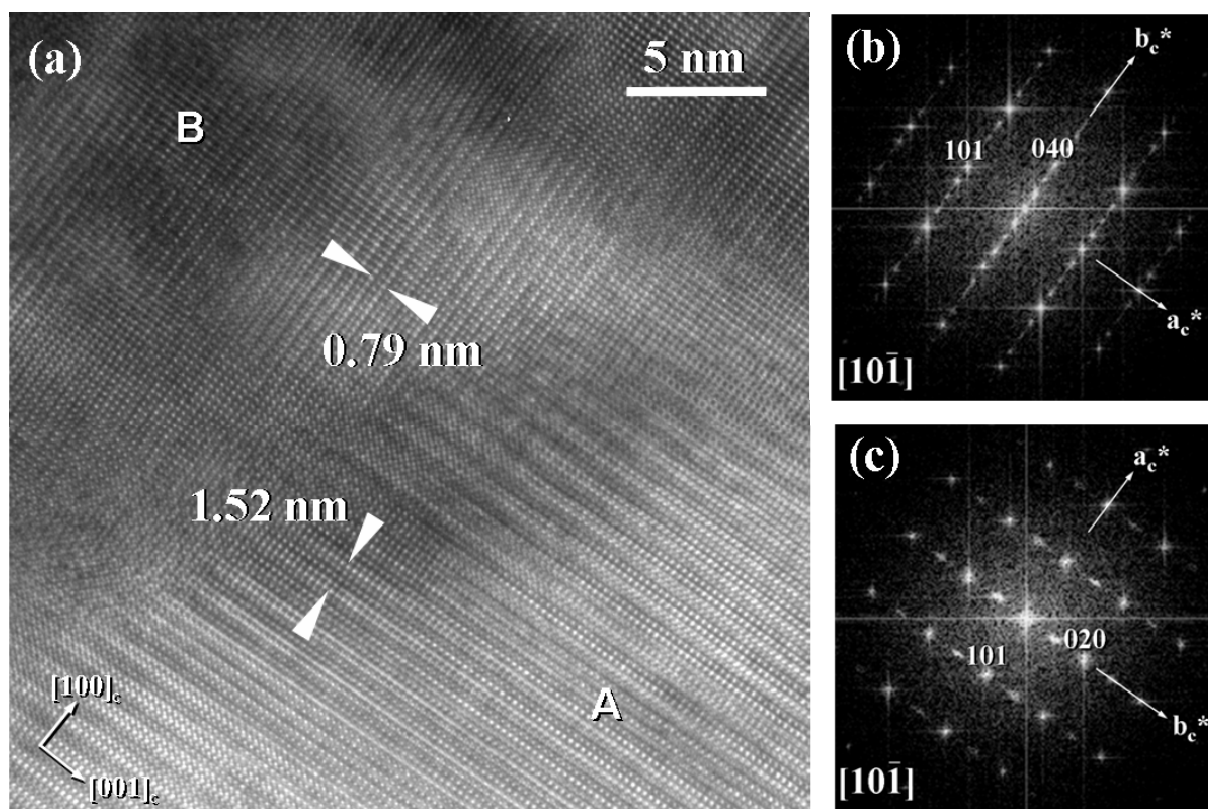


Figura II.5 (a) Imagen HRTEM correspondiente a un cristal de NaNbO₃. (b) Transformada de Fourier correspondiente al dominio A (índices de Miller asignados a una celda ortorrómbica $\sqrt{2}a_c \times 4a_c \times \sqrt{2}a_c$). (c) Transformada de Fourier correspondiente al dominio B (índices de Miller asignados a una celda ortorrómbica $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$).

La sustitución progresiva de Sr por Na y, consecuentemente, la creación de un número creciente de vacantes catiónicas A, da lugar a una variación gradual de la estructura y la microestructura de los distintos materiales, que se detalla a continuación.

Composición Na_{0.9}Sr_{0.05}NbO₃ (x = 0.1)

La figura II.6a muestra el diagrama SAED correspondiente a un cristal de composición nominal Na_{0.9}Sr_{0.05}NbO₃ orientado a lo largo del eje de zona [010]. Puede observarse que, junto a los máximos de difracción más intensos correspondientes a la celda básica perovskita, aparecen máximos de menor intensidad en posiciones ($h/2$ 0 $k/2$). La presencia de estos máximos indica la formación de una celda ortorrómbica con parámetros $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, donde las reflexiones prohibidas $h00$, $h = 2n+1$ y $0k0$, $k = 2n+1$ aparecen por difracción múltiple.

Manteniendo la orientación del cristal, pero registrando el diagrama de difracción en zonas diferentes, puede observarse la complejidad microestructural de los cristales. La figura II.6b corresponde a un diagrama de difracción que puede asignarse a la proyección de la celda recíproca a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$ de la celda ortorrómbica. La presencia de máximos de difracción doblando la dirección recíproca $[010]$ indica la formación de una celda unidad con parámetro $b \approx 2a_c$. Toda esta información sugiere que el cristal está constituido por dominios estructurales perpendiculares entre sí correspondientes a una fase cuya celda unidad es $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$. Dicha fase se denominará en adelante fase tipo Q.

Junto a estos dos tipos de zonas, pequeñas áreas de los cristales muestran un tercer tipo de diagrama como se observa en la figura II.6c. En este caso, el diagrama corresponde a la proyección $[10\bar{1}]$ pero permite identificar la formación de una superestructura de orden cuatro a lo largo de la dirección recíproca $[010]$. Esto es compatible con la presencia de dominios estructurales de una fase, en adelante denominada fase tipo P, con periodicidad $\sqrt{2}a_c \times 4a_c \times \sqrt{2}a_c$. Por lo tanto, el estudio microestructural de la muestra $x = 0.1$ sugiere la coexistencia de dominios estructurales orientados en las tres direcciones del espacio correspondientes a dos fases, una fase tipo Q ($\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$) y una fase tipo P ($\sqrt{2}a_c \times 4a_c \times \sqrt{2}a_c$).

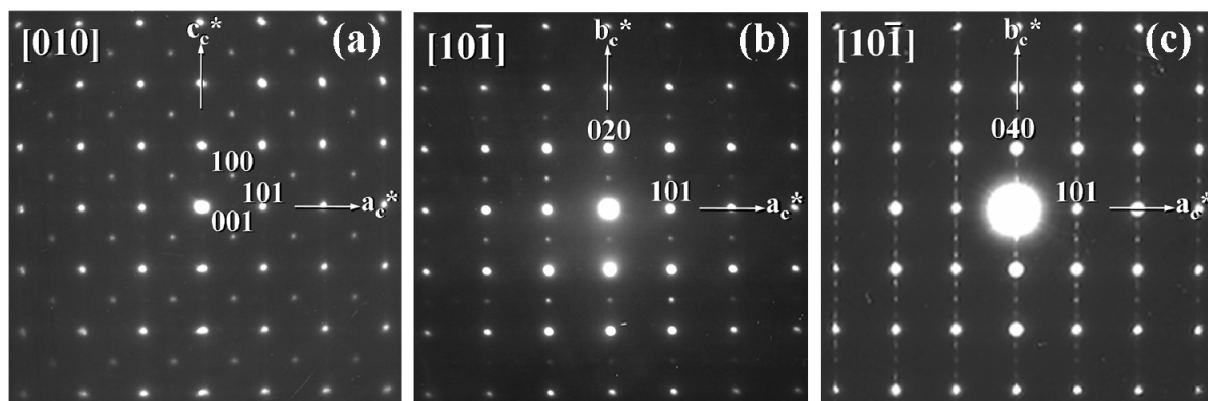


Figura II.6 (a) y (b) Diagramas SAED del material Sr_{0.05}Na_{0.9}NbO₃ correspondientes a los ejes de zona [010] y [101], respectivamente. Los máximos de difracción indican una celda unidad $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$. **(c)** Diagrama SAED correspondiente al eje de zona [101] observado en algunos cristales de Sr_{0.05}Na_{0.9}NbO₃. Los máximos de difracción indican la formación de una superestructura de orden cuatro a lo largo del eje *b*.

La micrografía HRTEM (figura II.7a) de un cristal de composición Na_{0.9}Sr_{0.05}NbO₃ pone de manifiesto la compleja microestructura observada en el estudio mediante SAED. La presencia de áreas con periodicidad 0.79 nm a lo largo de la dirección [010] confirma la formación de dominios estructurales de fase tipo Q (zona A). Además, se observan distancias características de 1.55 nm (zona B) lo que confirma la presencia de la superestructura de orden cuatro a lo largo de la dirección [010] correspondiente a la fase tipo P. Junto a estos dos dominios, un tercer tipo de dominio estructural puede identificarse en la imagen (zona C). Este dominio estructural corresponde a la proyección [010] común en ambas fases, P y Q, donde las distancias de 0.55 nm pueden identificarse fácilmente. Las figuras II.7b-c corresponden a las transformadas de Fourier obtenidas en cada una de las diferentes zonas. Es importante señalar que no se observa desviación alguna respecto de la composición nominal asociada a ninguno de los dos tipos de superestructura, apareciendo los dominios de fase tipo P en los cristales en menor concentración que los dominios de fase tipo Q. Por tanto, los cristales de composición Na_{0.9}Sr_{0.05}NbO₃ están constituidos por dominios estructurales orientados a lo largo de las tres

direcciones del espacio de la fase tipo Q y la fase tipo P, siendo la tipo Q el componente mayoritario a temperatura ambiente.

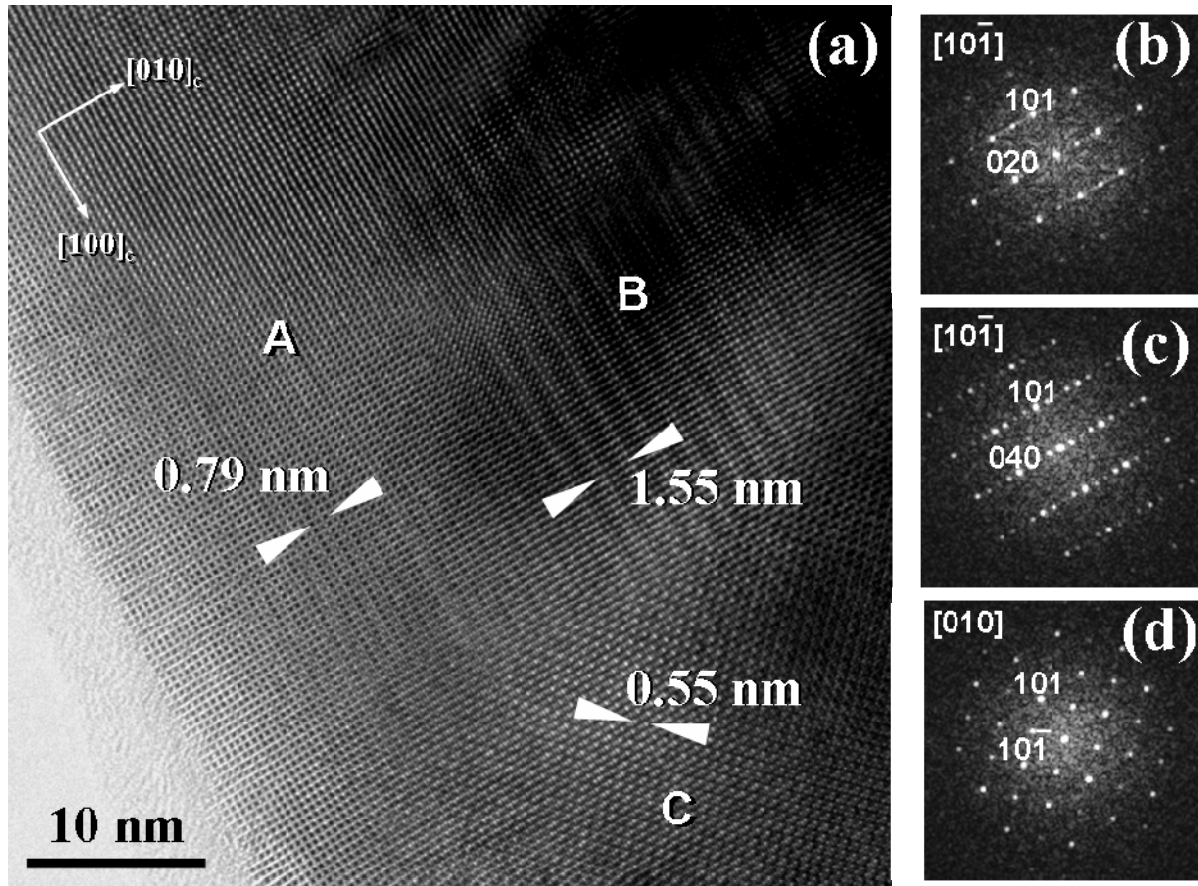


Figura II.7 (a) Imagen HRTEM correspondiente a un cristal de $\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{NbO}_3$. Tres dominios estructurales pueden identificarse: dominio A, correspondiente a la fase Q orientado a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$; dominio B, correspondiente a la fase P orientado a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$; dominio C, correspondiente al eje de zona $[010]$ común a ambas fases. (b), (c) y (d) Transformada de Fourier de los dominios A, B y C, respectivamente. Se señalan las direcciones principales de la perovskita cúbica.

El estudio mediante TEM confirma, en consonancia con los datos obtenidos por difracción de rayos X, que no existen efectos estructurales extra que sugieran orden adicional entre las posiciones vacantes y los átomos Sr y Na en la subred A de la perovskita y muestra que el tamaño medio observado de los dominios estructurales es, aproximadamente, $0.5 \mu\text{m}$.

Composición Na_{0.8}Sr_{0.1}NbO₃ (x = 0.2)

Los diagramas SAED obtenidos para el material Na_{0.8}Sr_{0.1}NbO₃ están de acuerdo con la celda unidad de simetría ortorrómbica $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ (grupo espacial $P2_1ma$) propuesta a partir de los datos de difracción de rayos X. La figura II.8a corresponde a la proyección [010] de la red recíproca de un cristal de composición nominal Na_{0.8}Sr_{0.1}NbO₃. Junto a las reflexiones principales de la celda ortorrómbica $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ en esta proyección, se observan máximos de difracción extra (señalados por flechas) que doblan las direcciones recíprocas [101] y $[10\bar{1}]$. Este hecho puede explicarse si se considera la presencia simultánea de dominios estructurales orientados según las proyecciones $[10\bar{1}]$ y [101] en el cristal. Las figuras II.8b, 8c y 8d corresponden a la representación esquemática de estos tres tipos de dominios. El diagrama de difracción obtenido experimentalmente puede interpretarse, por tanto, como la superposición de los diagramas correspondientes a las proyecciones [010], $[10\bar{1}]$ y [101] de la red recíproca de una celda unidad de simetría ortorrómbica y métrica $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$. Esta interpretación se confirma mediante la correspondiente imagen de alta resolución (figura II.9) en la que se observan dominios estructurales de fase tipo Q orientados en las tres direcciones del espacio con un tamaño medio del dominio en torno a 100 nm.

De la misma forma que en el caso de la composición $x = 0.1$, la caracterización microestructural realizada no indica evidencia alguna de orden vacante-Na-Sr en la subred A de la estructura tipo perovskita.

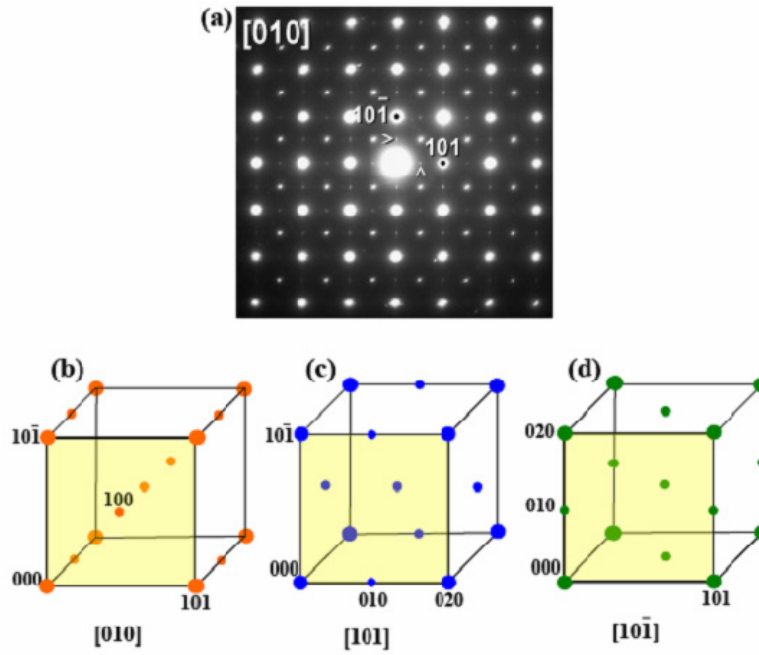


Figura II.8 (a) Diagrama SAED correspondiente a un cristal del material $\text{Na}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{NbO}_3$ a lo largo del eje de zona $[010]$. Representación esquemática de los diagramas de difracción correspondientes a la celda $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ ($P2_1ma$) en la proyección (b) $[010]$, (c) $[101]$ y (d) $[10-1]$. La superposición de los tres diagramas genera el difractograma mostrado en (a).

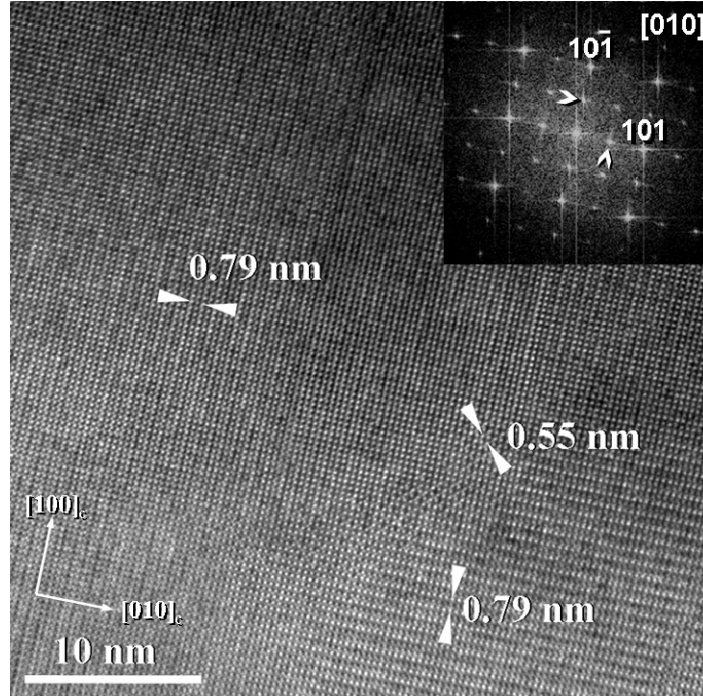


Figura II.9 HRTEM obtenida para un cristal del material $\text{Na}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{NbO}_3$ a lo largo del eje de zona $[010]$. Se observa la coexistencia de dominios estructurales orientados en las tres direcciones del espacio. Se incluye la trasformada de Fourier correspondiente. Se señalan las direcciones principales de la celda unidad perovskita cúbica.

Composición Na_{0.7}Sr_{0.15}NbO₃ (x = 0.3)

En la figura II.10a se muestra el diagrama SAED de un cristal de composición nominal Na_{0.7}Sr_{0.15}NbO₃. Como en el caso de la composición x = 0.2, el diagrama de difracción puede ser interpretado como debido a la superposición de los diagramas correspondientes a las proyecciones [010], [10 $\bar{1}$] y [101] de la red recíproca de una celda unidad $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$. Nuevamente, la presencia de las reflexiones (100) y equivalentes se debe a difracción múltiple. La correspondiente imagen de alta resolución mostrada en la figura II.10b confirma esta interpretación. Aunque pueden medirse fácilmente distancias interplanares de 0.79 nm y 0.55 nm, el contraste en la imagen es claramente heterogéneo debido a que el tamaño de los dominios estructurales se encuentra limitado ahora a unos pocos nanómetros. El aumento de la concentración de vacantes A parece limitar el crecimiento de los dominios a pequeñas áreas en torno a 10 nm, dando lugar al aspecto característico de situación de orden a corto alcance observado en la imagen. Como consecuencia, los máximos de superestructura correspondientes a la formación de los nanodominios aparecen más anchos y difusos en el correspondiente diagrama SAED (comparar las figuras II.8a y II.10a).

Como en las composiciones anteriores, el estudio microestructural realizado no indica evidencia alguna de orden vacante/Na/Sr, por lo que se puede asumir la distribución al azar de las vacantes catiónicas en la subred A. Por tanto, los cristales de Na_{0.7}Sr_{0.15}NbO₃ parecen estar constituidos por una fase tipo Q en forma de dominios estructurales tridimensionales cuyo tamaño queda limitado a la escala nanométrica por el aumento de la concentración de vacantes catiónicas.

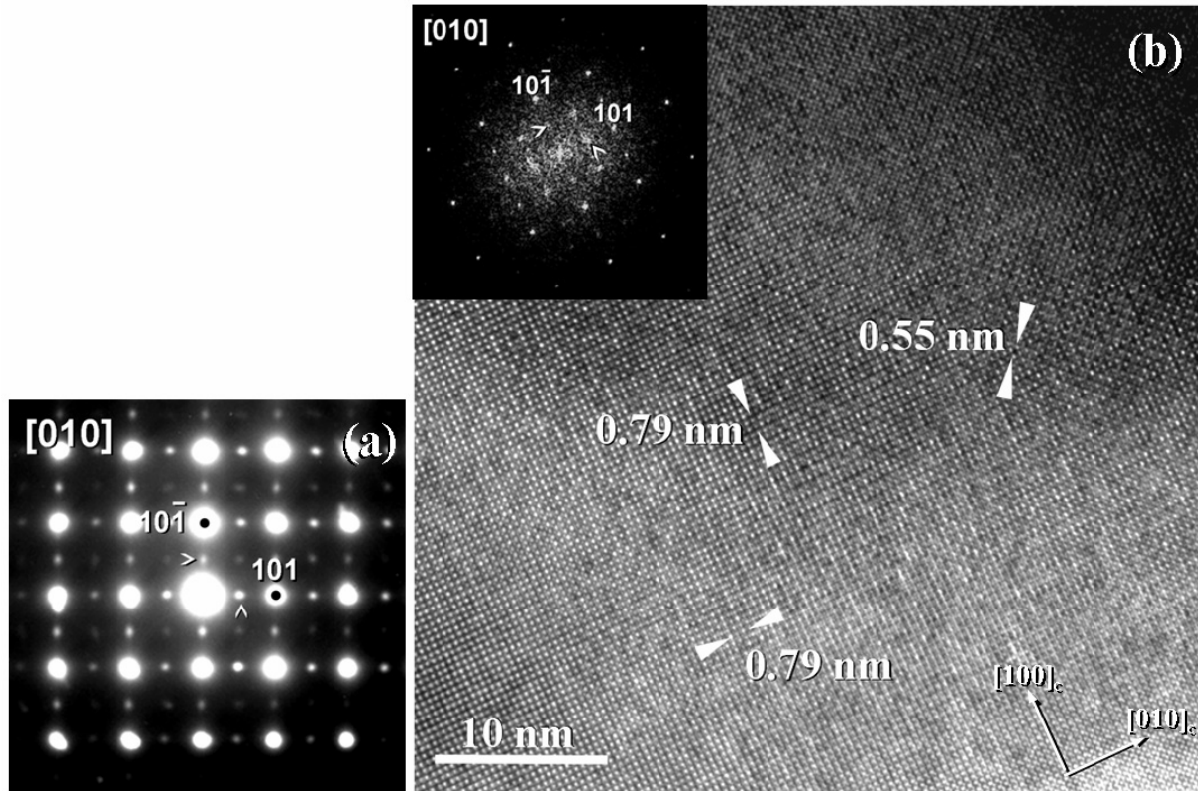


Figura II.10 (a) Diagrama SAED correspondiente a un cristal del material de composición $\text{Sr}_{0.15}\text{Na}_{0.7}\text{NbO}_3$ a lo largo del eje de zona $[010]$. (b) Imagen de alta resolución correspondiente. Se observa la coexistencia de dominios estructurales orientados en las tres direcciones del espacio. Se incluye la correspondiente transformada de Fourier. Se señalan las direcciones principales de la celda perovskita cúbica.

Composición $\text{Na}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{NbO}_3$ ($x = 0.4$)

La figura II.11a corresponde al diagrama SAED de un cristal de composición nominal $\text{Na}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{NbO}_3$ orientado según el eje de zona $[010]$ de la celda unidad de simetría ortorrómbica $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$. Es importante señalar que se observa dispersión difusa a lo largo de las direcciones recíprocas $[10\bar{1}]$ y $[101]$.

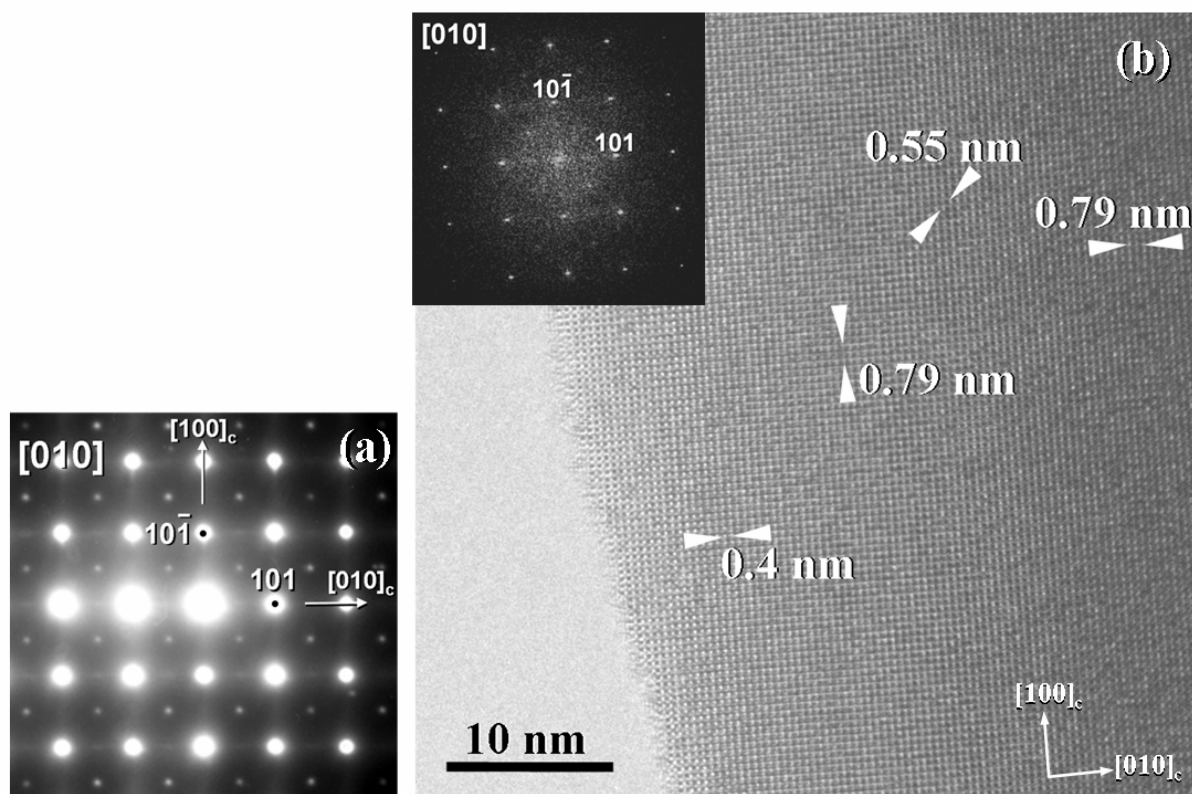


Figura II.11 (a) Diagrama SAED y (b) imagen de alta resolución correspondiente a lo largo del eje de zona [010] para un cristal del material de composición Na_{0.6}Sr_{0.2}NbO₃. Se observa la presencia de contrastes aislados correspondientes a periodicidades de 0.55 nm y 0.79 nm. Se incluye la correspondiente Transformada de Fourier. Se señalan las direcciones principales de la celda unidad perovskita cúbica.

La imagen de alta resolución correspondiente mostrada en la figura II.11b presenta un contraste heterogéneo donde se identifican espaciados interplanares de 0.55 y 0.79 nm en dos direcciones perpendiculares, en este caso en áreas restringidas a unas pocas celdas unidad, por lo que el diagrama SAED no muestra máximos de difracción discretos sino sólo dispersión difusa a lo largo de las direcciones $[10\bar{1}]$ y $[101]$. Efectivamente, la imagen de alta resolución correspondiente muestra la formación de una estructura pseudocúbica como consecuencia de la elevada concentración de vacantes A, lo que está de acuerdo con la pequeña distorsión ortorrómbica observada para este material (ver figura II.3b). Sin embargo, la interpretación del contraste observado en la imagen puede hacerse de forma análoga a las composiciones anteriores aunque, en este caso, los dominios estructurales de la fase ortorrómbica

$\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ no se observan propiamente, sino que la periodicidad extra con respecto a la perovskita cúbica solo puede ser identificada a lo largo de unas pocas celdas unidad.

Podemos concluir, entonces, que la caracterización estructural a temperatura ambiente de los materiales componentes del sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ ha permitido observar una evolución gradual hacia la estabilización de una fase con estructura tipo Q en el margen de composición $0 \leq x \leq 0.2$. Además, el aumento progresivo del contenido en Sr y, por tanto, de la concentración de vacantes catiónicas A, da lugar a una disminución progresiva del tamaño de dominio coherente de fase tipo Q que sólo corresponden a celdas unidad aisladas en el caso de la composición $x = 0.4$.

Los cambios estructurales y microestructurales observados pueden dar lugar a variaciones en el comportamiento eléctrico de los materiales, por lo que se ha llevado a cabo la caracterización dieléctrica de todas las muestras integrantes del sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃.

II.A.4 Caracterización eléctrica de los materiales

II.A.4.1 Intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.2$

El cambio estructural gradual observado a temperatura ambiente en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.2$ parece sugerir que tiene lugar una evolución progresiva del comportamiento eléctrico en estos materiales a través de la estabilización de la fase Q ferroeléctrica, de forma similar a lo que ocurre cuando NaNbO₃ se dopa con elementos alcalinos como K o Li [8,9]. En estos casos, la estabilización de la fase tipo Q como fase única, a partir de un determinado valor umbral de dopante, conlleva la obtención de materiales con comportamiento ferroeléctrico a temperatura ambiente (ver anexo B).

La figura II.12a muestra la variación de la constante dieléctrica (K') con la temperatura medida a distintas frecuencias para el material de composición $x = 0$. La curva obtenida permite identificar dos máximos a 543 y 563 K que no muestran relajación con la frecuencia.

Además, la representación de la pérdida dieléctrica (K'') a diferentes frecuencias de medida (figura II.12b) permite identificar la presencia de una anomalía entre 200-350 K. Para su comparación, se ha incluido en las figuras la dependencia con la temperatura de K' y K'' correspondientes a NaNbO₃ puro en las figuras II.12a y 12b, respectivamente.

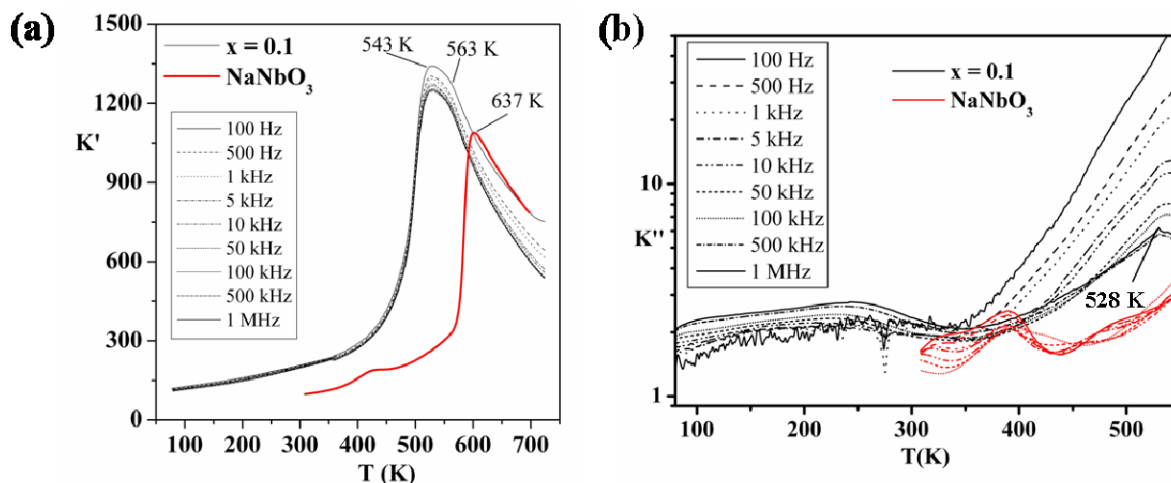


Figura II.12(a) Variación de la constante dieléctrica (K') con la temperatura en Na_{0.9}Sr_{0.05}NbO₃, medida a distintas frecuencias. Los valores de K' obtenidos a 10 kHz para el NaNbO₃ puro corresponden al trazo en rojo. **(b)** Representación de la variación de la pérdida dieléctrica (K'') en función de la temperatura para el material Na_{0.9}Sr_{0.05}NbO₃ (negro) y NaNbO₃ (rojo).

Como se observa en la figura II.12a, la temperatura del máximo más intenso, que en el caso de NaNbO₃ puro está relacionada con la transición de fase $P \leftrightarrow R$, disminuye en torno a 100 K respecto del material sin dopar. En el caso de la anomalía observada a baja temperatura que, para el NaNbO₃ se asocia al margen de estabilidad de la fase Q, disminuye en torno a la misma magnitud tal y como se observa en la figura II.12b, sugiriendo que el margen de estabilidad de la fase Q se desplaza hacia temperatura ambiente para la composición $x = 0.1$. Este desplazamiento del margen de temperaturas en el cual la fase Q es estable permite polarizar la muestra para inducir la fase ferroeléctrica a temperatura ambiente lo que no es posible en el caso del NaNbO₃. Es importante resaltar que el material presenta bajos valores de pérdidas dieléctricas, lo que sostiene el hecho de que no hay subestequiometría aniónica ni

tampoco presencia de Nb (IV) en el material, confirmando que no existe desviación respecto de la composición nominal en los cristales.

El ciclo de histéresis de la polarización frente al campo eléctrico (figura II.13a) muestra una polarización remanente $P_r = 13.3 \mu\text{Ccm}^{-2}$ y un campo coercitivo $E_c = 18 \text{ kVcm}^{-1}$ a 423 K.

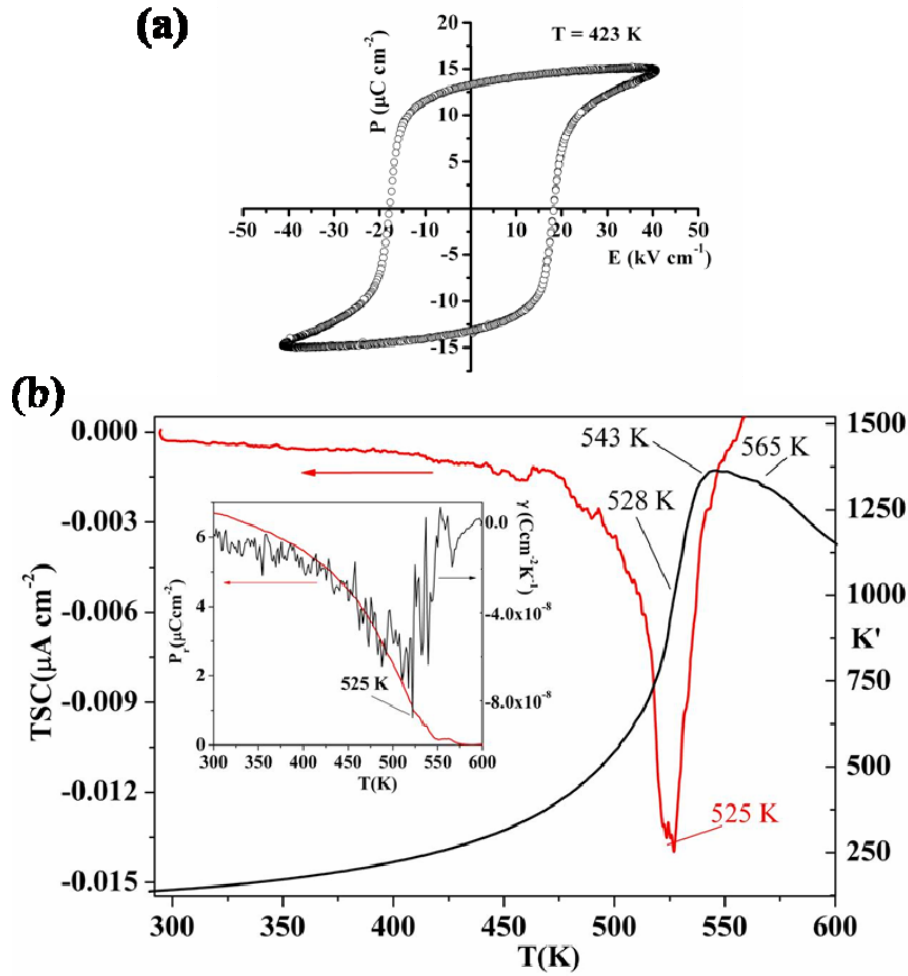


Figura II.13(a) Curva de polarización frente a campo eléctrico obtenida para el material $\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{NbO}_3$ a 423 K **(b)** TSC y constante dieléctrica relativa medida a 10 kHz correspondiente a la muestra $x = 0.1$. Se incluye la variación con la temperatura del coeficiente piroeléctrico calculado y de la polarización obtenida a partir de $\gamma(T)$.

Con el fin de obtener información acerca de la estabilidad de la fase tipo Q inducida en la muestra mediante polarización, se ha llevado a cabo el estudio de la dependencia de la polarización en función de la temperatura del material $\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{NbO}_3$ utilizando la medida de la corriente piezoeléctrica mediante el “método directo” modificado. La evolución de la corriente térmica estimulada, TSC, (acrónimo del nombre inglés “*Thermal Stimulated Current*”) liberada por una muestra polarizada al aumentar la temperatura es un método que se ha empleado para reproducir la dependencia de la polarización con la temperatura en compuestos derivados del NaNbO_3 substituidos con Li [10]. Empleando este método se calcula el coeficiente piroeléctrico total en función de la temperatura a partir de la corriente térmica estimulada y se puede obtener información acerca del margen de estabilidad de la fase ferroeléctrica inducida.

En este sentido, se ha obtenido la curva de polarización en función de la temperatura para la muestra polarizada $\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{NbO}_3$. En la figura II.13b se muestra la TSC liberada por el material en función de la temperatura junto a la evolución de la constante dieléctrica medida a 10 kHz. Se incluye en la figura el coeficiente piroeléctrico calculado a partir de la TSC así como la evolución de la polarización remanente en función de la temperatura. En el caso de este material, el campo continuo superpuesto que se aplica a temperatura ambiente induce la formación de la fase ferroeléctrica a partir de la fase antiferroeléctrica que presenta la muestra. Tanto la TSC como el coeficiente piroeléctrico calculado muestran un pico principal a 525 K que indica que la muestra polarizada mantiene la mayor parte de sus propiedades ferroeléctricas hasta dicha temperatura. Puesto que el material pierde la mayor parte de su polarización a 525 K, en lugar de a la temperatura del máximo dieléctrico (543 K), es de esperar que el material sufra una transición de fase estructural a 525 K en la que los dominios ferroeléctricos de fase tipo Q se transforman en una fase no ferroeléctrica. Los estudios realizados sobre NaNbO_3 puro y compuestos dopados con litio [10,11] sugieren que la fase

tipo Q transita a temperaturas inferiores a la del máximo dieléctrico a una fase antiferroeléctrica, similar a la fase tipo P y que es esta fase antiferroeléctrica la que evoluciona con la temperatura dando lugar al máximo de la permitividad. Efectivamente, en el caso del material Na_{0.9}Sr_{0.05}NbO₃ se observa la presencia de un máximo en la evolución de $K''(T)$ (figura II.12b) así como la de un hombro en la curva K' vs T (figura II.13b) a 528 K y esta anomalía dieléctrica podría considerarse una evidencia de la transformación de la fase tipo Q a una fase tipo P en este material.

La figura II.14a muestra la variación de la constante dieléctrica (K') con la temperatura medida a distintas frecuencias obtenida para la composición $x = 0.2$. Puede observarse la presencia de un máximo difuso a $T_c = 448$ K independiente de la frecuencia de medida. El análisis de los datos muestra que la dependencia lineal de $1/K'$ al variar la temperatura satisface la ley de Curie-Weiss a temperaturas superiores a $T_c = 448$ K (figura II.14b), lo que indica que el material Na_{0.8}Sr_{0.1}NbO₃ presenta carácter paraeléctrico por encima de dicha temperatura.

Los parámetros obtenidos a partir del ajuste lineal muestran que el valor de la constante de Curie-Weiss ($\sim 1.3 \times 10^5$ K) es del orden de magnitud característico de transiciones de fase desplazativas y el valor positivo (399 K) obtenido de la extrapolación del ajuste lineal a $1/K' = 0$ indica que la fase existente a temperaturas inferiores a T_c presenta comportamiento ferroeléctrico. El material sufre, por lo tanto, una transición de fase desplazativa a $T_c = 448$ K desde una fase paraeléctrica a alta temperatura hasta una fase ferroeléctrica a temperaturas inferiores.

La difusividad de la transición se puede calcular ajustando los datos experimentales a la ecuación propuesta por Uchino y Nomura [12] para la parte paraeléctrica de la curva en la transición ferro-paraeléctrica:

$$\frac{1}{K'} = \frac{1}{K'_{\max}} \left(1 + \frac{(T - T_c)^\gamma}{2\delta^2} \right) \quad (\text{II.2})$$

donde γ representa un término empírico que alcanza el valor de 1 para un comportamiento puro Curie-Weiss y valor de 2 si presenta una forma gaussiana que corresponde a un comportamiento relaxor. El término δ es el parámetro de la difusividad. Los elevados valores obtenidos para ambos parámetros, $\gamma = 1.65 \pm 0.08$ y $\delta = 24 \pm 0.3$ señalan la fuerte difusividad de la transición de fase. Este hecho puede estar relacionado con el desorden Sr-Na-vacante, el pequeño tamaño promedio de los dominios de fase ferroeléctrica observados por microscopia electrónica y la pequeña distorsión ortorrómbica de la celda respecto a la del niobato puro.

El material presenta un ciclo de histéresis característico de materiales ferroeléctricos (P vs E), mostrando una polarización remanente (P_r) y un campo coercitivo (E_c) con valores de $9 \mu\text{Ccm}^{-2}$ y 16kVcm^{-1} , respectivamente, a 300 K (figura II.14c). De la comparación de estos valores con los obtenidos en el ciclo P-E correspondientes a la composición $x = 0.1$, ambos obtenidos en torno a 150 K por debajo de sus respectivas T_c , se observa que el valor de P_r es mayor en el caso de la muestra $x = 0.1$, lo que es consistente con las diferencias microestructurales descritas.

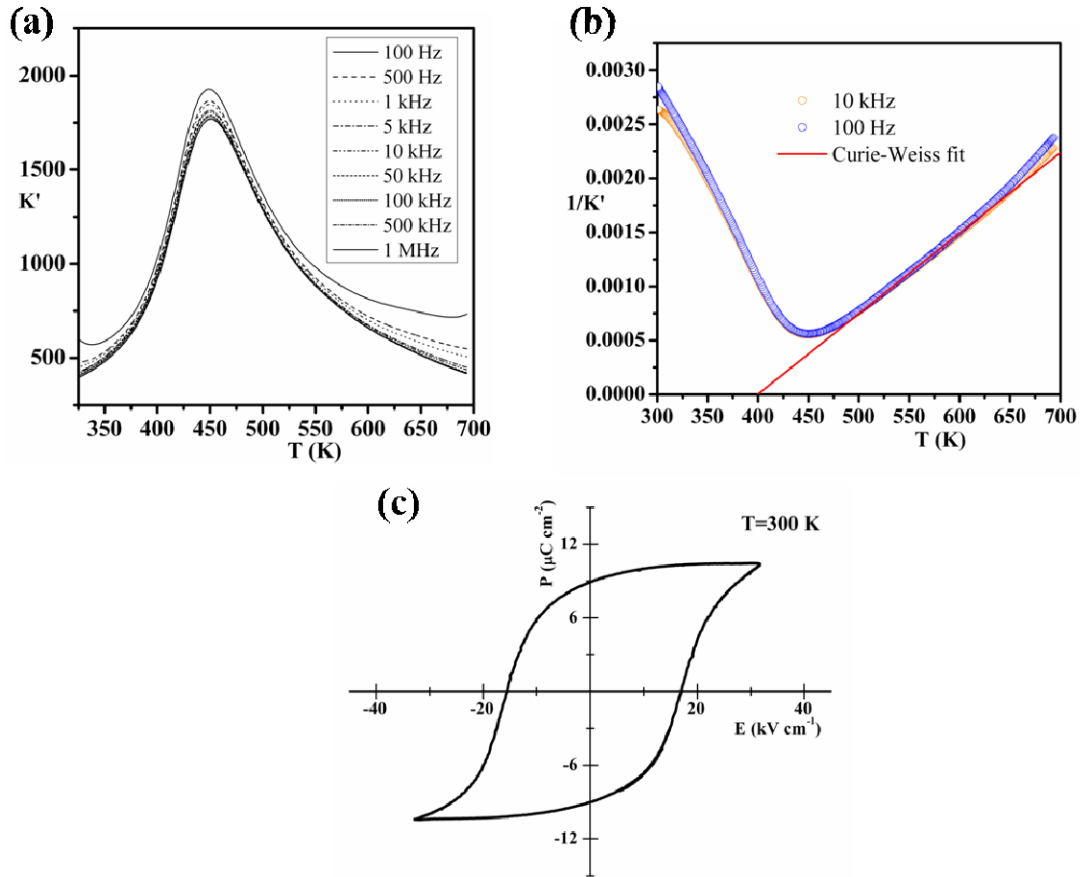


Figura II.14(a) Variación de la parte real (K') de la constante dieléctrica con la temperatura en $\text{Na}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{NbO}_3$, medida a distintas frecuencias. **(b)** Representación de la variación de la inversa de la parte real de la permitividad ($1/K'$) en función de la temperatura medida a 100 Hz y a 10 kHz para el material $\text{Na}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{NbO}_3$. **(c)** Curva de polarización frente a campo eléctrico obtenida para el material a 300 K.

II.A.4.2 Intervalo de composición $0.2 \leq x \leq 0.4$

Con el fin de determinar la influencia que ejerce el aumento del contenido en dopante en las propiedades eléctricas del material ferroeléctrico, se ha llevado a cabo la caracterización eléctrica de las muestras en el margen de composición $0.2 \leq x \leq 0.4$.

La figura II.15a muestra la dependencia con la temperatura de K' obtenida para la composición $x = 0.3$ medida a diferentes frecuencias. En este material se observa un máximo ancho centrado en torno a 344 K a una frecuencia de 1 kHz. La temperatura del máximo de K' , T_m , se desplaza a valores mayores a medida que la frecuencia de medida aumenta,

observándose, además, que esta dependencia cumple la ley de Vogel-Fulcher [13] (figura II.14b), con una temperatura de *freezing* $T_f = 330$ K, energía de activación $E_a = 25$ meV y frecuencia de relajación ω_0 cercana a $7 \times 10^{13} \text{ rad s}^{-1}$. Asimismo, para temperaturas inferiores a T_m , el valor máximo de K' disminuye a medida que aumenta la frecuencia. Ambos hechos ponen de manifiesto el carácter ferroeléctrico relaxor de este material [14,15].

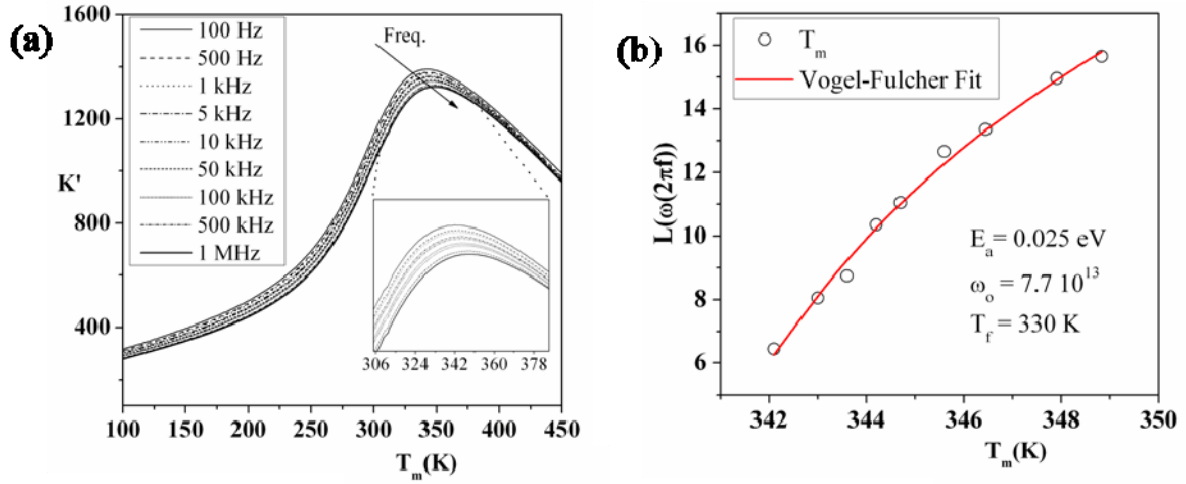


Figura II.15 (a) Variación de la parte real de la constante dieléctrica con la temperatura para el material Na_{0.7}Sr_{0.15}NbO₃ medida a distintas frecuencias. **(b)** Representación del logaritmo neperiano de la frecuencia de medida en función de T_m para el material Na_{0.7}Sr_{0.15}NbO₃.

El material permite obtener ciclo de histéresis cuando se recoge la curva P vs E a temperaturas inferiores a T_f , con una polarización remanente $P_r = 3.69 \mu\text{Ccm}^{-2}$ y un campo coercitivo $E_c = 5.6 \text{ kVcm}^{-1}$ a 293 K (figura II.16a). A medida que aumenta la temperatura de medida entre 275 y 395 K, el correspondiente ciclo de histéresis se hace más estrecho y, simultáneamente, se produce una disminución gradual de la polarización remanente (figura II.16b) que es consistente con el comportamiento tipo ferroeléctrico relaxor observado [16].

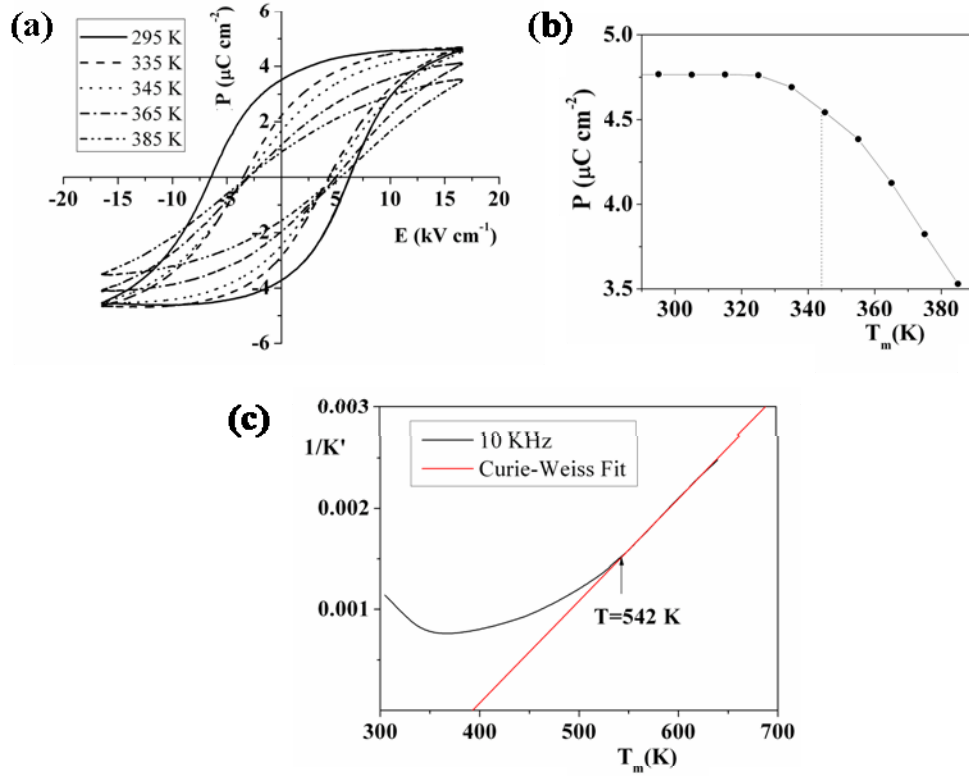


Figura II.16 (a) Curvas de polarización frente a campo eléctrico recogidas en función de la temperatura para el material $\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{NbO}_3$. (b) Evolución de P_r en función de la temperatura obtenida a partir de las curvas experimentales $P(E)$. (c) Ajuste Curie-Weiss de $1/K'$ para el material $\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{NbO}_3$.

El carácter ferroeléctrico relaxor del material $x = 0.3$ necesita un campo aplicado para conseguir la interacción ferroeléctrica a largo alcance, lo que está de acuerdo con la desaparición de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica que sí se observa para $x = 0.2$. Las medidas de polarización frente a campo eléctrico (P vs E) en $\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{NbO}_3$ muestran ciclo de histéresis por encima de T_m como se observa en la figura II.16a. El ciclo $P(E)$ comienza a ser más estrecho a medida que aumenta la temperatura y la polarización remanente disminuye progresivamente a partir de T_f (ver figura II.16b). Cuando se supera T_m , la pequeña P_r que aún presenta el material pone en evidencia la presencia de algún grado de interacción cooperativa en la orientación de los dipolos. El ajuste Curie-Weiss obtenido para la curva $1/K'$ vs T indica

que el material presenta carácter paraeléctrico a partir de 542 K lo que permite identificar esta temperatura como próxima cercana a la temperatura de Burns del sistema (figura II.16c).

La dependencia de K' con la temperatura medida a diferentes frecuencias para la composición $x = 0.4$ se muestra en la figura II.17a, donde se observa la presencia de un máximo ancho cuya posición se desplaza hacia temperaturas superiores a medida que aumenta la frecuencia de medida. Es importante señalar que, en el caso del material $\text{Na}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{NbO}_3$, la dispersión que presenta T_m con la frecuencia no se puede ajustar a la ley de Vogel-Fulcher, obteniéndose valores de ω_0 sin significado físico real y con T_f por debajo de 0 K (figura II.17b). El ajuste a la ley de Arrhenius (figura II.17c), no supone una mejora y tampoco se obtiene valores de ω_0 con significado físico real lo que puede ser debido a que la ventana experimental disponible de frecuencias empleada no es lo suficientemente amplia. Por lo tanto, y a pesar de que se observa dispersión en el valor de T_m con la frecuencia, el material no puede considerarse un ferroeléctrico relaxor convencional. Además, hay que destacar que el material presenta muy baja polarización remanente a temperaturas inferiores a la temperatura de *freezing*, T_f , obteniéndose un valor de P_r de $0.07 \mu\text{Ccm}^{-2}$ a 80 K (figura II.17d).

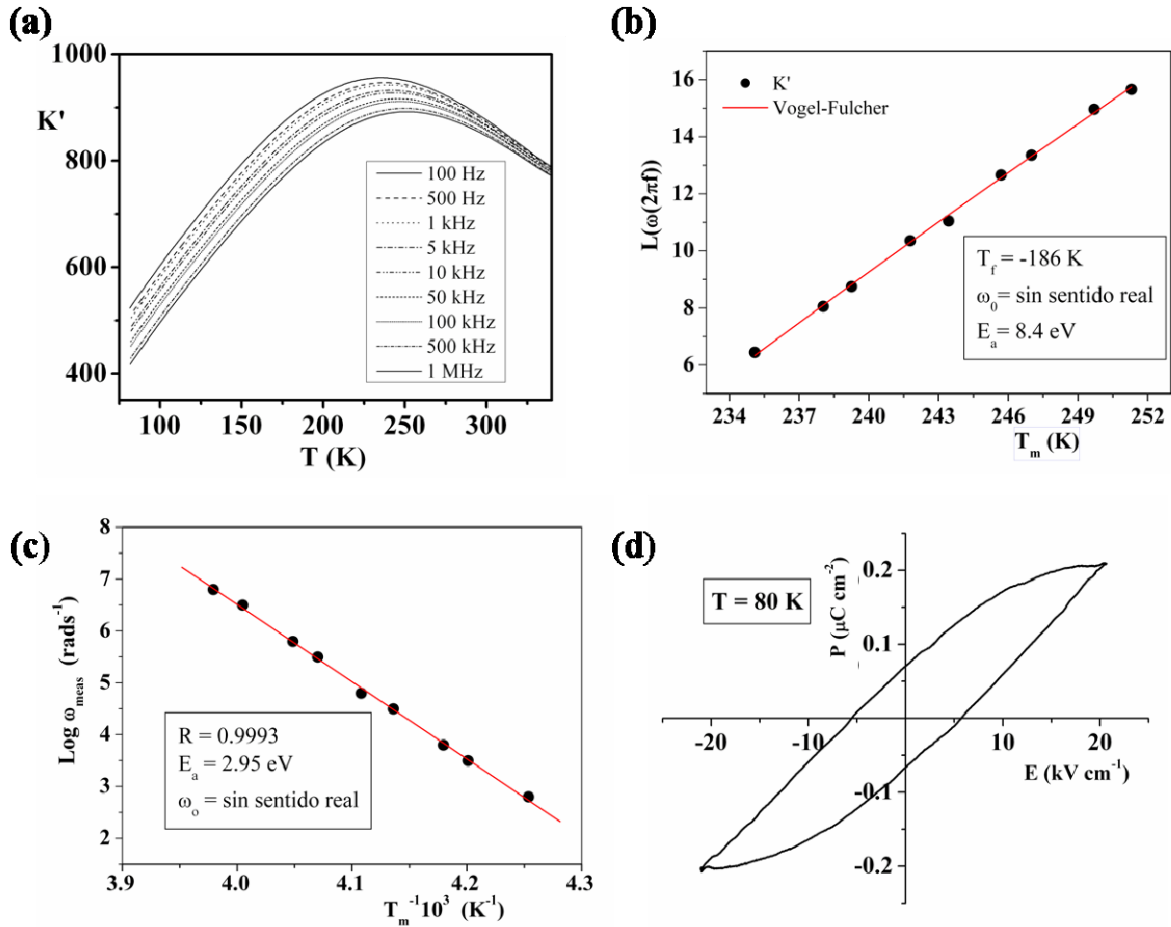


Figura II.17 (a) Variación de la parte real de la constante dieléctrica con la temperatura. (b) Dependencia de T_m (puntos) con la frecuencia de medida y ajuste a una ley de Vogel-Fulcher. (c) Dependencia de T_m (puntos) con la frecuencia y ajuste a una ley Arrhenius. (d) Curva de polarización frente a campo eléctrico obtenida a 80 K para el material Na_{0.6}Sr_{0.2}NbO₃.

II.A.5 Caracterización por difracción de rayos X de alta temperatura de las composiciones $x = 0.2$ y $x = 0.3$

La caracterización eléctrica realizada en los materiales de composición $x = 0.3$ y $x = 0.4$ ha puesto de manifiesto una modificación gradual en las propiedades eléctricas de los materiales a partir del carácter ferroeléctrico de Na_{0.8}Sr_{0.1}NbO₃ ($x = 0.2$). Especial interés despierta el hecho de que se produzca una evolución continua, como resultado del aumento del contenido en dopante de los materiales, desde un comportamiento ferroeléctrico para la composición $x = 0.2$ hasta obtener un comportamiento ferroeléctrico relaxor para la composición $x = 0.3$. La

caracterización estructural efectuada sobre ambos materiales a temperatura ambiente y, en particular, el estudio llevado a cabo mediante microscopia electrónica de transmisión ha puesto de manifiesto que ambos materiales presentan una microestructura compleja formada por dominios tridimensionales de una fase tipo Q ($\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$). La diferencia microestructural más significativa entre ambas composiciones se encuentra en el tamaño de dominio que presentan, que en el caso de la composición $x = 0.3$ es en torno a un orden de magnitud menor que para $x = 0.2$.

La correlación entre el dominio estructural y el dominio polar en el caso de la composición $x = 0.3$ no es evidente debido a su carácter ferroeléctrico relaxor. En este sentido, es interesante analizar la evolución de la estructura en función de la temperatura tanto en el caso del material ferroeléctrico relaxor como del ferroeléctrico a partir del cual es obtenido. Así, el estudio comparativo de ambos materiales podría ayudar a entender la pérdida de coherencia a largo alcance de los dominios polares como consecuencia del aumento en el contenido en dopante.

En este sentido, se han recogido difractogramas de rayos X de polvo en función de la temperatura para las composiciones $x = 0.2$ y $x = 0.3$ entre 298 y 1023 K, en intervalos de 25 K. Las figuras II.18a y b muestran la secuencia de difractogramas recogidos a medida que aumenta la temperatura en el intervalo 35-42 °/2 θ para las composiciones $x = 0.2$ y $x = 0.3$, respectivamente. Como puede observarse en los difractogramas de ambas muestras, los máximos de superestructura con respecto a la celda básica tipo perovskita (alrededor de 36 y 38°/2 θ) desaparecen a medida que aumenta la temperatura (~650 K).

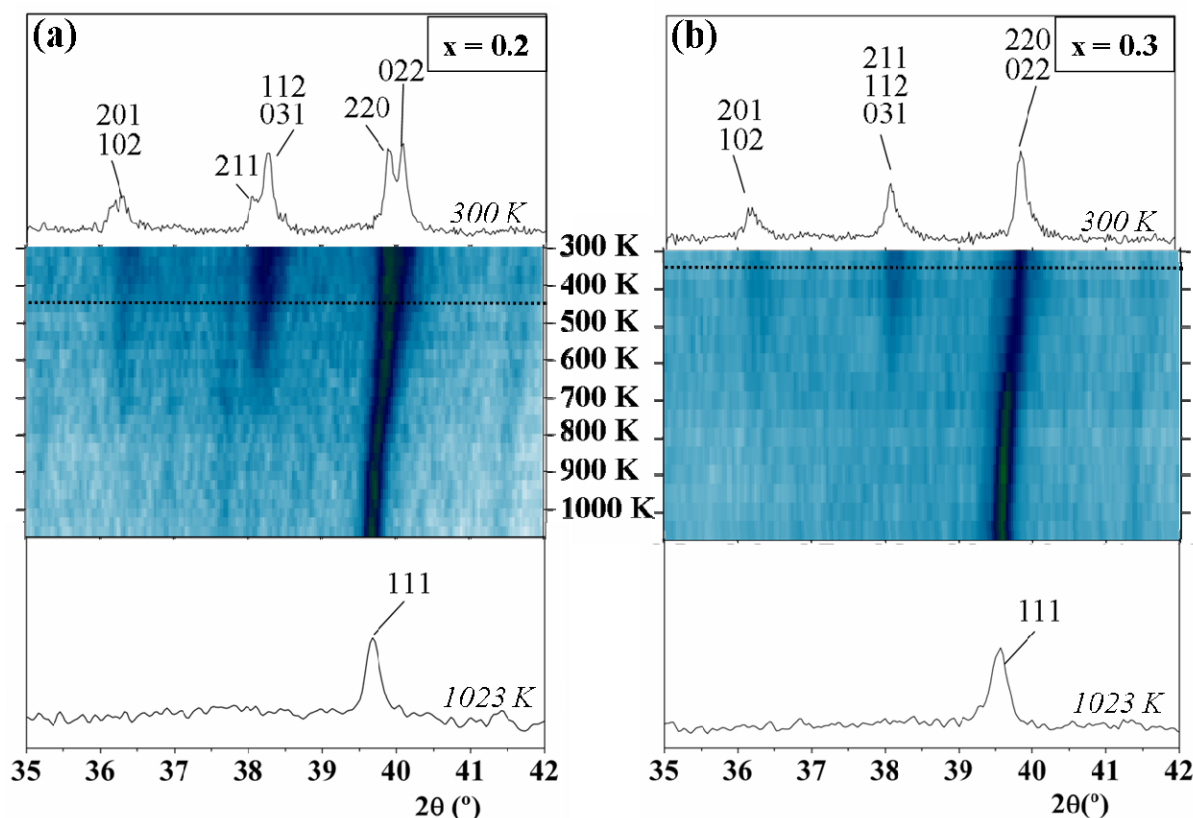


Figura II.18 Evolución de los diagramas de difracción de rayos X de polvo para (a) Na_{0.8}Sr_{0.1}NbO₃ y (b) Na_{0.7}Sr_{0.15}NbO₃, en función de la temperatura. Las líneas de puntos indican T_c y T_m para Na_{0.8}Sr_{0.1}NbO₃ y Na_{0.7}Sr_{0.15}NbO₃, respectivamente.

Como se ha discutido en los apartados previos de este capítulo, el carácter ferroeléctrico del material $x = 0.2$ permite describir su celda unidad a temperatura ambiente mediante el grupo espacial no centrosimétrico $P2_1ma$ (No.26). La parte superior de la figura II.18a corresponde al diagrama de difracción de la fase de temperatura ambiente en el intervalo $36-38^\circ/2\theta$, donde el desdoblamiento de los máximos de difracción observado se debe a la distorsión ortorrómbica que presenta este material. La parte superior de la figura II.18b muestra la presencia de máximos de difracción equivalentes para la muestra de composición $x = 0.3$, lo que pone de manifiesto la distorsión ortorrómbica con respecto a la celda unidad cúbica que presenta esta fase. A pesar de la falta de información aportada por los métodos de difracción respecto a la presencia de centro de simetría, el carácter relaxor observado para este material

permite asumir que debe considerarse un grupo espacial centrosimétrico para describir la fase estable a temperatura ambiente del material de composición $x = 0.3$.

La evolución en función de la temperatura (parte central de las figuras II.18a y 18b) pone de manifiesto una pérdida del desdoblamiento de los máximos de difracción indicando una disminución de la distorsión ortorrómbica. En el caso de la composición $x = 0.2$, el cambio estructural ocurre alrededor de 450 K, que puede correlacionarse con la transición de fase ferro-paraeléctrica observada a 448 K. Sin embargo, la fase no polar continúa siendo una fase tipo perovskita distorsionada, como indica la presencia de máximos de difracción a 36 y $38^\circ/2\theta$. La estructura llega a ser cúbica en torno a 650 K, donde los máximos de superestructura con respecto a la celda unidad cúbica no pueden ser ya observados (ver parte inferior de la figura II.18a).

Para la composición $x = 0.3$ (figura II.18b), los datos de difracción de rayos X no muestran ningún cambio estructural que pueda identificarse con T_m (~ 344 K), lo que está de acuerdo con el comportamiento relaxor observado para este material [15]. A partir de 542 K, comienza a observarse comportamiento paraeléctrico, tal y como se observa en el ajuste Curie-Weiss mostrado en la figura II.16b. Sin embargo, los máximos de difracción correspondientes a la celda ortorrómbica se observan hasta ~ 650 K, temperatura a la que la estructura comienza a ser cúbica (parte inferior de la figura II.18b).

La figura II.19 corresponde a los diagramas de difracción de rayos X de polvo recogidos para ambas muestras a 1023 K. Para las dos composiciones, todos los máximos de difracción se pueden asignar de acuerdo con una celda unidad cúbica.

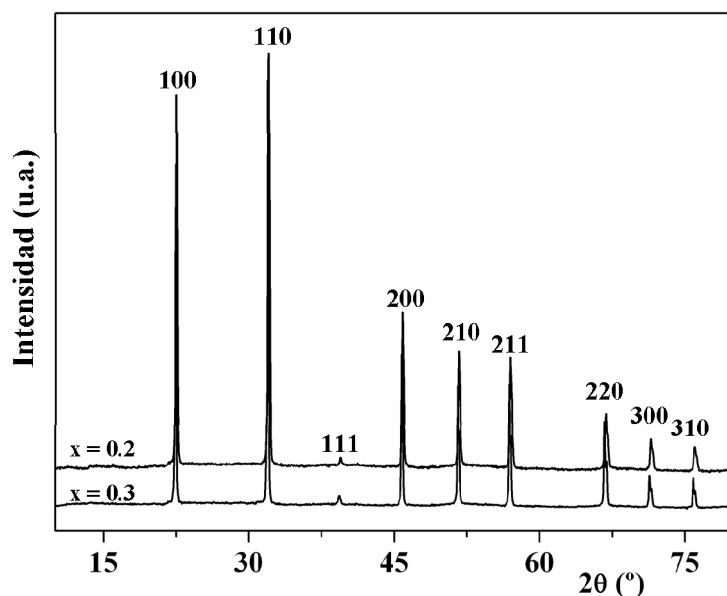


Figura II.19 Difractogramas de rayos X de polvo a 1023 K para las composiciones $x = 0.2$ y $x = 0.3$. Los índices de Miller han sido asignados de acuerdo con una celda unidad cúbica tipo perovskita.

II.A.6 Discusión

Las variaciones de composición en el sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ se acomodan por medio de la formación de una cantidad creciente de vacantes en la subred A de la estructura tipo perovskita a medida que aumenta el contenido de Sr. En este sentido, cada átomo de Sr introducido genera una posición A vacante que preserva la concentración de Nb(V) en las muestras. El estudio estructural llevado a cabo no muestra evidencia de que se produzcan situaciones de orden extra Sr/Na/vacante y, por tanto, es posible asumir una distribución al azar de las posiciones vacantes en la subred A de la estructura perovskita en todos los materiales componentes del sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ ($0 \leq x \leq 0.4$).

Aunque en primera aproximación los diagramas de difracción de rayos X de polvo recogidos a temperatura ambiente para los distintos materiales indican la formación de una celda perovskita distorsionada, el análisis detallado de los difractogramas, así como el estudio mediante microscopía electrónica de transmisión, indican que los cristales del sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ en el intervalo de composición ($0 \leq x < 0.2$) están constituidos por dominios

tridimensionales intercrecidos de una fase tipo P y una fase tipo Q. La sustitución parcial de Na por Sr en los materiales estudiados provoca la pérdida progresiva de la superestructura de orden cuatro a lo largo del eje *b* de la perovskita, característica de la fase tipo P y da lugar al aumento de la concentración de la fase tipo Q $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ que se estabiliza como única fase a temperatura ambiente para la composición $x = 0.2$. A medida que aumenta el contenido de Sr en las muestras se observa una reducción de la distorsión ortorrómbica. El estudio mediante microscopía electrónica de transmisión muestra, además, que el aumento de la concentración de vacantes A limita progresivamente el crecimiento de los dominios estructurales dando lugar a una disminución gradual de su tamaño. La caracterización eléctrica llevada a cabo ha puesto de manifiesto que existe una fuerte correlación entre la evolución estructural y microestructural y las propiedades eléctricas mostradas por los materiales a medida que aumenta el contenido de dopante.

El estudio de este sistema llevado a cabo por Raevskaya *y col.* [17] propone un diagrama de fases en el que la coexistencia de las fases tipo P y Q queda limitada al margen de composición $0.022 \leq x \leq 0.05$. Al aumentar el contenido de Sr en el intervalo $0.05 \leq x \leq 0.23$ se estabiliza la fase tipo Q aunque los autores indican que el material ferroeléctrico sólo se observa para composiciones superiores a $x = 0.1$. Sin embargo, la caracterización estructural que nosotros hemos llevado a cabo revela una situación diferente. El estudio mediante microscopía electrónica de transmisión aporta evidencia directa de que sólo el material de composición $x = 0.2$ está formado exclusivamente por dominios estructurales de fase tipo Q, mientras que en el caso de la composición $x = 0.1$ se observa el intercrecimiento de dominios estructurales de la fase tipo P y tipo Q. El difractograma de rayos X recogido a temperatura ambiente para la composición $x = 0.1$ permite identificar la coexistencia de las superestructuras de orden cuatro y de orden dos, pero la información acerca de la microestructura de los materiales sólo puede ser obtenida a partir de la observación directa de

los cristales que, además, aporta información de gran ayuda para determinar el papel que ejercen las vacantes catiónicas A tanto en la variación estructural como en las propiedades eléctricas.

Los datos recogidos en la bibliografía sobre las disoluciones sólidas que presentan comportamiento tipo relaxor basadas en el NaNbO₃ indican que la temperatura del máximo de la curva K'(T) disminuye suavemente a medida que aumenta la concentración de dopante hasta alcanzar cierto valor umbral (x_0), por encima del cual tiene lugar una caída acusada en el valor T_c así como la aparición de relajación en función de la frecuencia en el máximo de la permitividad en la curva K'(T) [18,19].

Sin embargo, los resultados obtenidos en nuestro estudio sobre el sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ muestran una disminución gradual y suave de la temperatura del máximo de la permitividad a medida que aumenta la concentración en dopante desde $T_c = 633$ K en el caso del NaNbO₃ puro [20] hasta $T_m=240$ K para $x = 0.4$, a través de $T_c=543$ K, $T_c=448$ K [21] y $T_m=344$ K para las composiciones $x = 0.1$, $x = 0.2$ y $x = 0.3$, respectivamente (figura II.20). La caracterización del sistema muestra que tiene lugar una evolución gradual desde el material antiferroeléctrico NaNbO₃ hasta el material relaxor Na_{0.7}Sr_{0.15}NbO₃ a través de la estabilización progresiva del material ferroeléctrico Na_{0.8}Sr_{0.1}NbO₃, lo que está de acuerdo con estudios previos en este sistema [17, 22] que describen un comportamiento tipo ferroeléctrico relaxor para la composición $x = 0.27$. Esta transformación progresiva ocurre a través de un aumento de las posiciones vacantes A distribuidas al azar que limita el crecimiento de los dominios estructurales disminuyendo progresivamente su tamaño promedio.

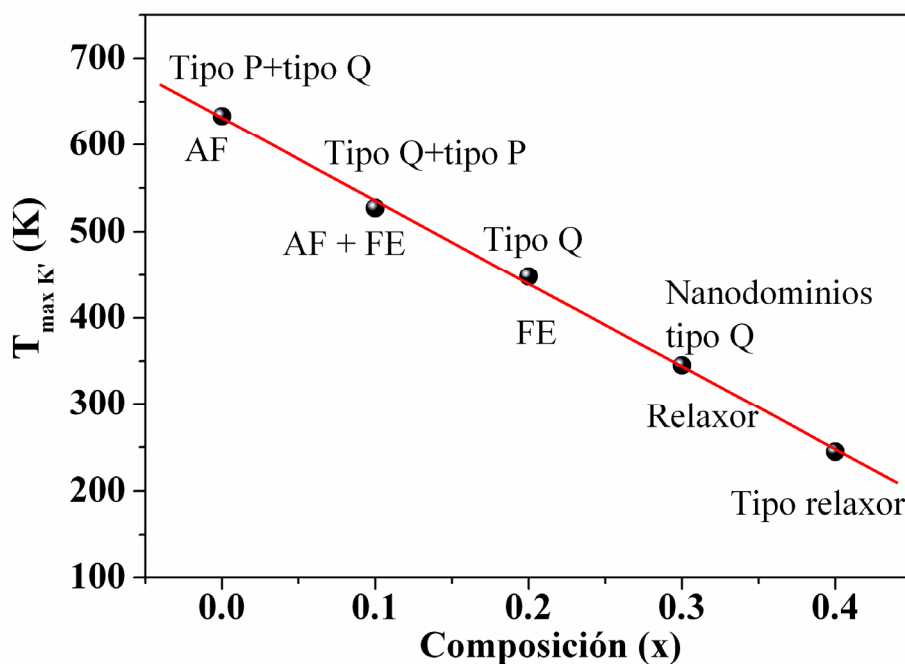


Figura II.20 Variación de la temperatura del máximo de permitividad en función de la composición para el sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃.

La caracterización estructural realizada sobre Na_{0.9}Sr_{0.05}NbO₃, que contiene un 5% de vacantes A, indica que este material tiene un comportamiento intermedio entre el NaNbO₃ puro y el ferroeléctrico Na_{0.8}Sr_{0.1}NbO₃. Aunque su microestructura puede compararse con la de NaNbO₃ [6], se aprecia un aumento de la concentración relativa de dominios estructurales de fase tipo Q a temperatura ambiente. El comportamiento eléctrico observado para la muestra confirma esta observación cualitativa puesto que el margen de estabilidad de la fase tipo Q se desplaza hacia temperatura ambiente, como se observa en la figura II.12b. Estudios realizados sobre el NaNbO₃ y (Na,Li)NbO₃ [4,9,10,23] han mostrado que la estabilidad de los dominios de fase Q queda limitada a un margen de temperaturas por encima del cual los dominios de fase Q revierten a una fase antiferroeléctrica, similar a la fase P. El estudio de TSC y las curvas del coeficiente piroeléctrico calculado obtenidas para Na_{0.9}Sr_{0.05}NbO₃ (figura II.13b) indican que los dominios de fase tipo Q que aparecen como componente mayoritario de los cristales son estables hasta 525 K. La pérdida de polarización a temperaturas inferiores a la temperatura del máximo principal en K'(T) (543 K) sugiere que la

transformación a la fase tipo P ocurre a 525 K la cual, por analogía con NaNbO₃, se transforma en las fases antiferroeléctrica R y paraeléctrica S a 543 y 563 K, respectivamente.

En el caso de la muestra Na_{0.8}Sr_{0.1}NbO₃, que contiene un 10% de posiciones vacantes A, se alcanza la estabilización a temperatura ambiente de la fase tipo Q cuya microestructura está constituida por dominios estructurales orientados a lo largo de las tres direcciones del espacio. Su caracterización eléctrica confirma la formación de una única fase ferroeléctrica con $T_c = 448$ K, de acuerdo con la ausencia de dispersión en función de la frecuencia y de cualquier otra anomalía diferente a la principal transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica.

La sustitución de un 10% de Sr por Na en Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ genera propiedades eléctricas similares a la introducción de un 5% de litio [9] o un 2% de potasio [8,24] en Na_{1-x}A_xNbO₃ (A=Li⁺, K⁺). El radio iónico de ambos, Li⁺ y K⁺, difiere significativamente del radio iónico del Na⁺ [25], lo que origina una distorsión estructural que es la causante de la pérdida de la rotación en antifase alrededor del eje *b* responsable de la superestructura de orden cuatro antiferroeléctrica. Los radios iónicos de Sr²⁺ y Na⁺ son parecidos [25] y, por tanto, la sustitución de un catión por otro no debería generar una gran distorsión estructural. Sin embargo, cada átomo de Sr introducido genera una vacante catiónica A y debe ser el par [Sr-vacante] el que fuerza la pérdida de la superestructura de orden cuatro en el sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃. Por tanto, la obtención de la fase ferroeléctrica parece necesitar de una concentración crítica del par [Sr-vacante] que permita obtenerla como fase única. La caracterización microestructural realizada mediante microscopía electrónica de transmisión ha permitido obtener evidencia directa de que la estabilización de la fase ferroeléctrica tiene lugar progresivamente como resultado de la desaparición de los dominios estructurales de la fase tipo P a expensas de la formación de dominios de fase tipo Q. Esta transformación gradual ocurre a través de la existencia de una cantidad creciente de posiciones vacantes A

distribuidas al azar que limita el crecimiento de los dominios estructurales disminuyendo progresivamente su tamaño.

La caracterización eléctrica del óxido $\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{NbO}_3$, que presenta un 15% de posiciones A vacantes, pone de manifiesto un comportamiento tipo ferroeléctrico relaxor para esta composición. De acuerdo con la descripción aceptada de manera general [16], hay dos condiciones esenciales que deben cumplirse para que un material presente comportamiento tipo relaxor: (1) desorden composicional al menos en una posición cristalográfica de la estructura y (2) presencia de nanoregiones polares (*polar nanoregions*) ó PNRs inmersas en una fase no polar, que son responsables de la pérdida del comportamiento Curie-Weiss de K' a temperaturas superiores a T_m .

En este material se cumplen ambos requisitos. La distribución al azar de las vacantes A y de los átomos Sr y Na en las posiciones A de la estructura tipo perovskita introduce el desorden en una misma posición cristalográfica. Además, la dependencia con la temperatura de $1/K'$ muestra una acusada desviación de la ley de Curie-Weiss a partir de 542 K, lo que confirma que la interacción de las PNRs comienza a producirse a temperaturas bastante superiores a T_m (344 K). Su microestructura puede compararse con la del ferroeléctrico $\text{Na}_{0.8}\text{Sr}_{0.10}\text{NbO}_3$ observándose igualmente la formación de dominios estructurales de una fase tipo Q aunque su tamaño es un orden de magnitud menor.

En el caso de las propiedades de los materiales que dependen de interacciones a largo alcance, el tamaño de grano puede ejercer un papel importante sobre la variación de la propiedad. La ferroelectricidad en los materiales ocurre como resultado de este tipo de fenómeno cooperativo y la transformación a ferroeléctrico tipo relaxor implica la ruptura de la interacción a largo alcance hacia la creación de interacciones a corto alcance. En este sentido, diversos estudios realizados sobre materiales con estructura tipo perovskita han analizado la posible influencia del tamaño de grano tanto en la aparición de transiciones de fase difusas

[26] como en la capacidad para inducir propiedades relaxoras en los materiales [27]. Puede establecerse un claro paralelismo entre la disminución del tamaño de grano para dar lugar a la obtención de materiales ferroeléctricos relaxores y la limitación en el crecimiento del tamaño de dominio que tiene lugar en Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ cuando aumenta la concentración de vacantes A desde el material ferroeléctrico $x = 0.2$ hasta el material ferroeléctrico relaxor $x = 0.3$. El tamaño nanométrico de los dominios estructurales observados en el material ferroeléctrico relaxor a temperatura ambiente podría llevar a asumir una correspondencia directa entre la presencia de PNRs y los dominios estructurales observados ya que a esta temperatura el material está por debajo de su T_f y, por tanto, el tamaño de las PNRs no aumenta al descender la temperatura. Sin embargo, la estructura mantiene su distorsión respecto a la simetría cúbica por encima de la temperatura a la cual el material se comporta como paraeléctrico ($T > 542$ K). Esto indica que las regiones polares responsables del carácter relaxor se forman en el seno de una estructura cuya celda unidad ya está distorsionada y, por tanto, la presencia de PNRs no debe ser directamente identificada con los dominios estructurales de tamaño nanométrico observados en el material.

La introducción de Sr y, por tanto, de vacantes A da lugar a tensiones en el material debido a la naturaleza expansiva de la vacante. En la figura II.3b se observa el incremento del volumen de la celda al aumentar la concentración de vacantes que está ligado a la fuerte disminución del grado de distorsión ortorrómbica de los materiales. La formación de paredes de dominio en los cristales permite minimizar la tensión local generada por la presencia de la vacante provocando la disminución del tamaño de dominio estructural coherente. Por tanto, el aumento de la concentración de vacantes en el sistema parece ser responsable del aumento del número de paredes de dominio, disminuyendo, así, el tamaño de dominio estructural coherente al aumentar el contenido de Sr en el sistema. Además, Raevski y *col.* señalan que la

deformación local alrededor del defecto puede generar un momento dipolar local aumentando la dispersión de la respuesta dieléctrica en el material [18].

En el caso de la composición $x = 0.3$, la formación de los dipolos debe encontrarse limitada a pequeños clusters dentro de la celda promedio $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ evitando, de este modo, la interacción de los dipolos a largo alcance que tiene lugar en la composición $x = 0.2$.

En el material Na_{0.6}Sr_{0.2}NbO₃, existe un 20% de vacantes en las posiciones A. Los datos de difracción de rayos X recogidos a temperatura ambiente muestran baja intensidad relativa de los máximos de difracción correspondientes a la superestructura ortorrómbica (ver *inset* figura II.2e) y puede considerarse que el material presenta simetría pseudocúbica. Efectivamente, la microestructura observada mediante TEM revela que la periodicidad extra respecto a la perovskita cúbica sólo puede identificarse en celdas unidad aisladas.

El aumento de la concentración de vacantes en este material da lugar a una reducción aún mayor de la longitud de correlación. La introducción de un 20 % de vacantes A provoca la pérdida de la interacción de los momentos dipolares observándose que la relajación de la constante dieléctrica no sigue un comportamiento Vogel-Fulcher ni tampoco puede describirse mediante un comportamiento Arrhenius. Este cambio en la dinámica de relajación indica la ausencia o la disminución acusada de la correlación entre PNRs incluso a la temperatura más baja. Esta correlación entre las PNRs no aumenta al aplicar un campo eléctrico como se observa a partir del dudoso ciclo de histéresis recogido para el material a $T = 80$ K (figura II.17d). Del mismo modo, el número creciente de vacantes también da lugar a una disminución del valor máximo de la constante dieléctrica, que pasa de 1400 en el caso de $x = 0.3$ hasta 900 en el caso de $x = 0.4$.

II.A.7 Conclusiones

El estudio del sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ en el intervalo de composición $0 < x \leq 0.4$ ha puesto de manifiesto que la introducción progresiva de Sr provoca, en primer lugar, la pérdida gradual de la superestructura de orden cuatro correspondiente a la fase antiferroeléctrica estable a temperatura ambiente de NaNbO₃ a expensas de la aparición de la superestructura de orden dos de la fase tipo Q para una concentración de 5% de posiciones A vacantes. Esta fase llega a ser una fase única para la composición $x = 0.2$ con un 10% de vacantes A, dando lugar a la estabilización de un material ferroeléctrico a temperatura ambiente. Al aumentar el contenido de dopante hasta obtener un 15% de vacantes A, se observa comportamiento tipo ferroeléctrico relaxor y, finalmente, se obtiene un material paraeléctrico a temperatura ambiente para la composición límite $x = 0.4$ cuando un 20% de vacantes se distribuye en la subred A de la estructura tipo perovskita.

El estudio estructural llevado a cabo mediante TEM muestra la disminución gradual del tamaño de los dominios estructurales a medida que aumenta la concentración de Sr y de las modificaciones estructurales experimentadas por el sistema como consecuencia del proceso de dopaje.

La modificación controlada de las propiedades eléctricas tiene lugar en el sistema a través de variaciones estructurales generadas mediante la introducción controlada de vacantes catiónicas en los materiales. El estudio sistemático de la acomodación de las variaciones de composición en Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ pone de manifiesto que este sistema constituye un claro ejemplo de cómo conseguir las propiedades eléctricas deseadas mediante la introducción de la adecuada modificación composicional.

La evolución en las propiedades ferroeléctricas observadas en el estudio de los materiales pertenecientes al sistema Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ ($0 \leq x \leq 0.4$) ha dado lugar a la solicitud de la patente de ámbito nacional No. P200802216 en la cual se presenta un método para modificar

de forma controlada las propiedades funcionales de materiales polares derivados de la perovskita NaNbO_3 . La patente propuesta describe la variación de las propiedades eléctricas generada por efecto de la introducción de vacantes catiónicas A en el sistema $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$.

II.B. Estudio del óxido $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

II.B.1 Síntesis del material Sr₂NaNb₅O₁₅

La muestra policristalina Sr₂NaNb₅O₁₅ ha sido obtenida por reacción en estado sólido de SrCO₃, (99.9%, Merck), Na₂CO₃ (99.5%, Merck) y Nb₂O₅ (99.99%, Aldrich). Para ello se pesaron cantidades estequiométricas de los reactivos, se homogeneizó la mezcla mediante molienda manual y se realizó un tratamiento térmico previo de descarbonatación a 1073 K durante 24 horas. A continuación, se llevaron a cabo sucesivos tratamientos térmicos al aire en crisol de platino. En cada uno de estos tratamientos, la mezcla de reacción se homogeneizó mediante molienda manual, se prensó en un molde de 13 mm de diámetro con una presión aplicada de 10 Ton·cm⁻¹ y, al finalizar cada tratamiento, se enfrió al aire hasta temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de 1.5 K min⁻¹ hasta obtener el producto final, un material policristalino de color ocre pálido.

Las técnicas empleadas en la caracterización de los materiales preparados están detalladas en el anexo A de la memoria.

II.B.2 Análisis químico

La composición catiónica media de la muestra, Sr_{1.97}Na_{1.03}Nb₅O₁₅, se ha determinado por espectroscopía de dispersión de longitudes de onda de rayos X (WDS). Los resultados obtenidos se recogen en la tabla II.6. Como puede observarse, la composición se encuentra dentro del límite de desviación de la técnica empleada para todos los análisis efectuados por lo que se puede concluir que existe un buen acuerdo entre la composición nominal y la experimental. La composición catiónica cristal a cristal del material se ha determinado por espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (XEDS). Los espectros recogidos muestran una relación Sr:Nb constante y de acuerdo con la composición nominal en todos los cristales. La técnica no permite la cuantificación de Na debido a la baja energía de sus rayos X.

Tabla II.6 Resultados del análisis por dispersión de longitud de onda de rayos X de la muestra Sr₂NaNb₅O₁₅.

<i>Análisis</i>	<i>% peso Sr</i>	<i>% peso Na</i>	<i>% peso Nb</i>	<i>Composición experimental</i>
1	26.11	3.96	70.1	Sr _{1.97} Na _{1.14} Nb _{5.00} O _y
2	25.86	3.48	70.46	Sr _{1.95} Na _{1.00} Nb _{5.02} O _y
3	26.22	3.32	70.36	Sr _{1.98} Na _{0.96} Nb _{5.02} O _y
4	26.05	3.61	70.14	Sr _{1.97} Na _{1.04} Nb _{5.00} O _y
5	25.69	3.06	70.88	Sr _{1.95} Na _{0.88} Nb _{5.06} O _y
6	25.77	3.75	70.38	Sr _{1.95} Na _{1.08} Nb _{5.02} O _y
7	26.27	3.62	70.11	Sr _{1.99} Na _{1.04} Nb _{5.00} O _y
8	26.95	3.84	69.60	Sr _{2.04} Na _{1.11} Nb _{4.97} O _y
9	26.18	3.51	69.97	Sr _{1.98} Na _{1.01} Nb _{4.99} O _y
10	25.86	4.03	70.02	Sr _{1.96} Na _{1.16} Nb _{4.99} O _y
11	25.74	3.34	70.32	Sr _{1.95} Na _{0.96} Nb _{5.01} O _y
12	26.03	2.98	70.49	Sr _{1.97} Na _{0.86} Nb _{5.02} O _y
13	26.15	3.49	70.36	Sr _{1.98} Na _{1.00} Nb _{5.02} O _y
14	25.78	3.67	70.14	Sr _{1.95} Na _{1.06} Nb _{5.00} O _y
15	25.96	3.92	70.06	Sr _{1.96} Na _{1.13} Nb _{5.00} O _y
Promedio	26.04	3.57	70.23	Sr _{1.97(2)} Na _{1.03(8)} Nb _{5.01(2)} O _y

II.B.3 Caracterización estructural a temperatura ambiente. Difracción de rayos X y Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En la figura II.21a se muestra el diagrama de difracción de rayos X de polvo recogido a temperatura ambiente del óxido Sr₂NaNb₅O₁₅. Aunque en una primera aproximación los máximos de difracción del difractograma pueden asignarse a los correspondientes a una celda de simetría ortorrómbica, grupo espacial *Cmcm* (No.63) y parámetros $a_{\text{ORT}} \approx b_{\text{ORT}} \approx 1.75$ nm y $c_{\text{ORT}} \approx 0.39$ nm ($\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times \sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times c_{\text{TTB}}$) de acuerdo con la descripción estructural recogida en la bibliografía [28-30], existen ciertas reflexiones de baja intensidad que no pueden ajustarse al perfil de dicha celda (figuras II.21b y 21c).

Se identifica, además, la presencia de una impureza que puede asignarse a NaNbO₃ (JCPDS 01-089-6652) aunque no se descarta la presencia de cierta cantidad de Sr en esta impureza debido a la existencia de óxidos Na_{1-x}Sr_{x/2}□_{x/2}NbO₃ [1,21]. La reflexión más intensa de esta impureza se ha señalado con un asterisco (*) en la figura II.21a.

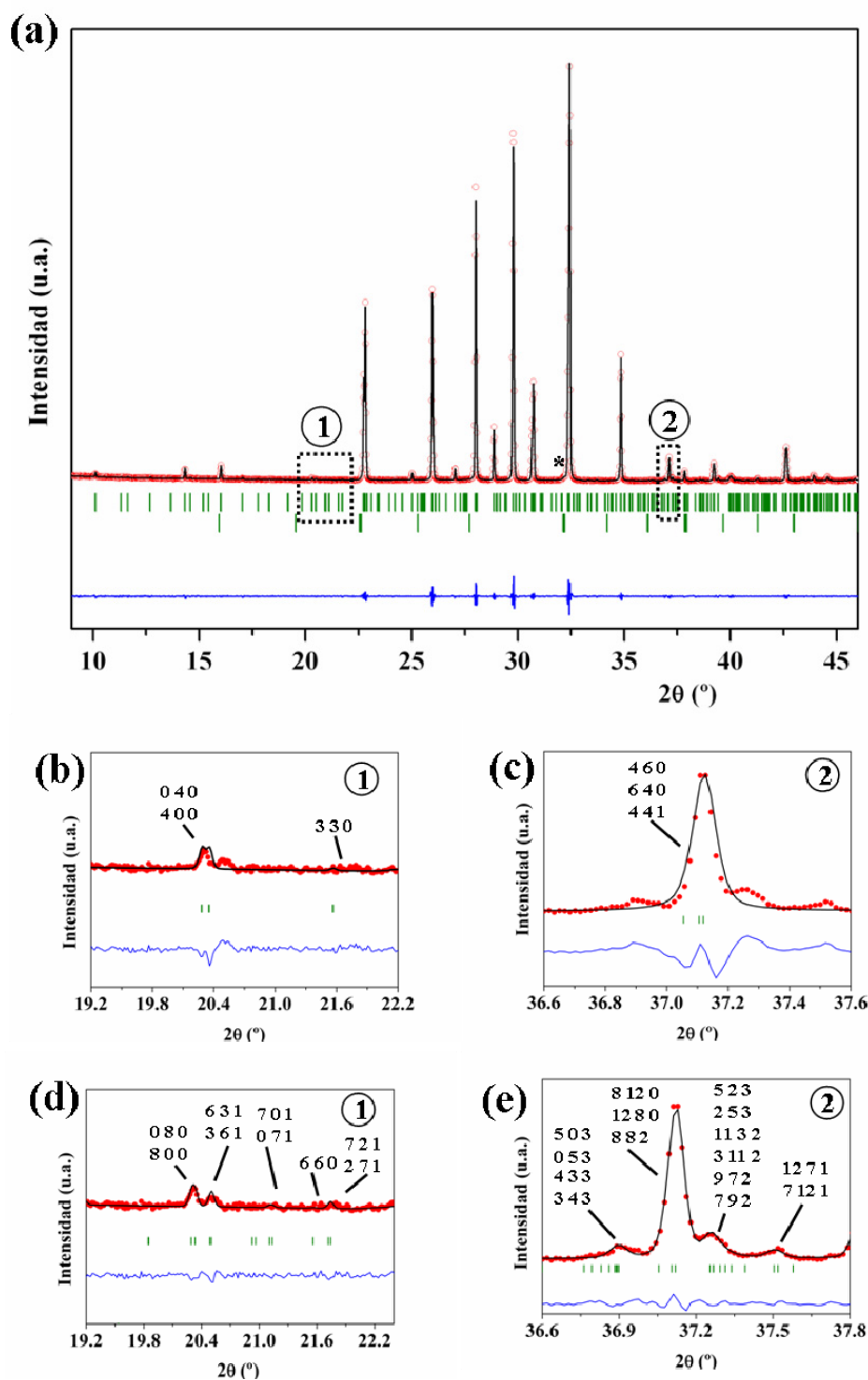


Figura II.21 (a) Diagrama de difracción de rayos X a temperatura ambiente del óxido Sr₂NaNb₅O₁₅ a temperatura ambiente. El asterisco (*) indica la reflexión más intensa de la impureza. (b) y (c) Ampliaciones de las zonas ① y ② mostrando el ajuste de perfil a la celda unidad 1.7 nm x 1.7 nm x 0.4 nm (grupo espacial *Cmm2*). (d) y (e) Ampliaciones de las zonas ① y ② mostrando el ajuste de perfil a la celda unidad 3.5 nm x 3.5 nm x 0.8 nm (grupo espacial *Im2a*).

En el compuesto homólogo de bario, Ba₂NaNb₅O₁₅, el empleo de la difracción de electrones en combinación con la microscopia electrónica de alta resolución ha puesto de manifiesto la formación de una superestructura de la celda básica TTB de naturaleza inconmensurable a temperatura ambiente [31,32]. La correlación que en este caso existe entre esta modulación inconmensurable y la polarización macroscópica del material, nos ha llevado a buscar una situación equivalente en el compuesto de Sr₂NaNb₅O₁₅ que justifique, además, las reflexiones extra encontradas por difracción de rayos X. Por esta razón, hemos efectuado el estudio del material por microscopia electrónica de transmisión.

La figura II.22a corresponde al diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona [001]_{TTB} de un cristal de Sr₂NaNb₅O₁₅. En este diagrama puede observarse que, junto a los máximos de difracción correspondientes a la celda del bronce tetragonal, aparecen máximos de difracción de menor intensidad en posiciones ($h/2$ $k/2$ 0). La presencia de estas reflexiones confirma la formación de una estructura ortorrómbica con parámetros de celda $a_{\text{ORT}} \approx b_{\text{ORT}} \approx \sqrt{2} \times a_{\text{TTB}}$. La imagen de alta resolución correspondiente se muestra en la figura II.22b. El contraste observado permite identificar claramente los tres tipos de túneles que forman el esqueleto estructural TTB.

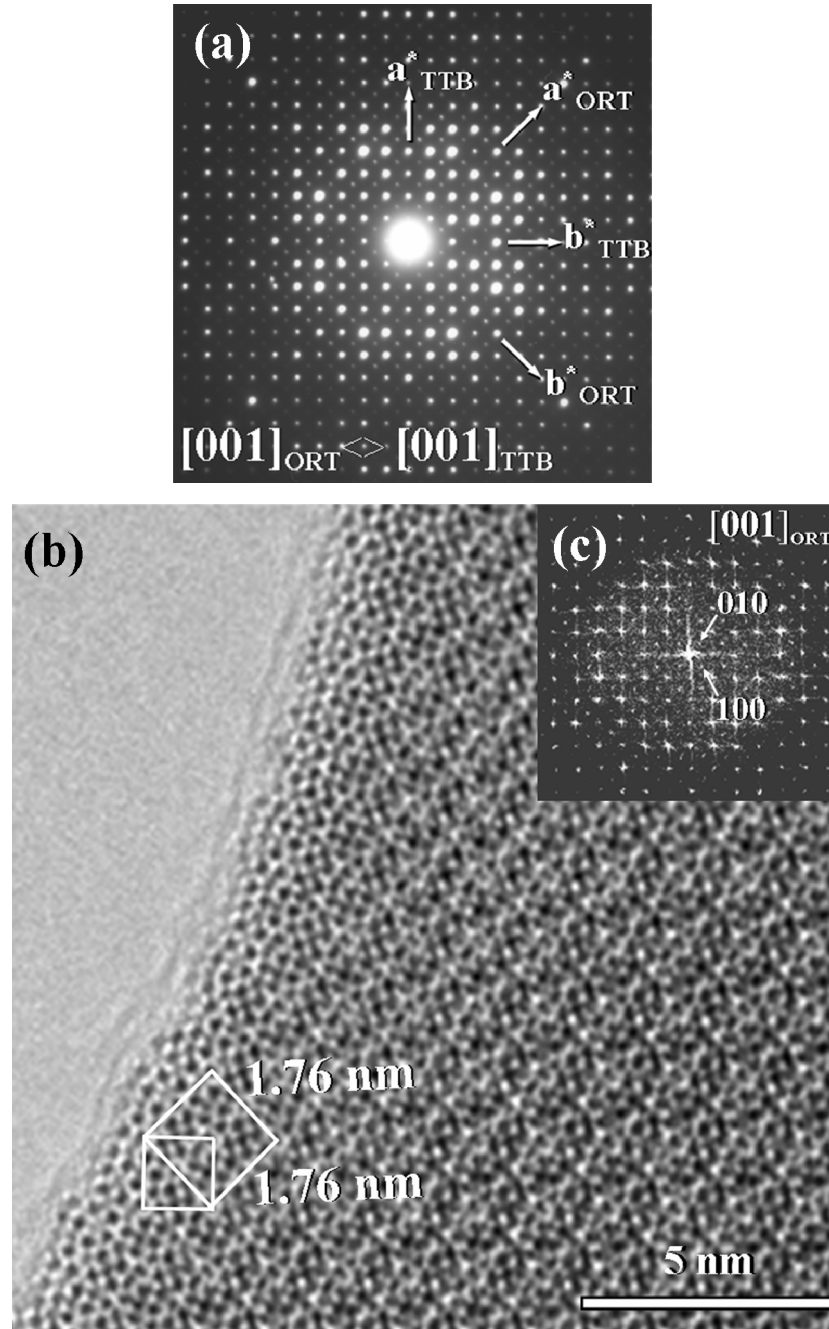


Figura II.22 (a) Diagrama SAED correspondiente a un cristal del material Sr₂NaNb₅O₁₅ a lo largo del eje de zona [001]. La asignación de los índices de Miller se ha efectuado de acuerdo con la celda $a_{ORT} \approx b_{ORT} \approx \sqrt{2} \times a_{TTB}$, $c_{ORT} = c_{TTB}$. (b) Micrografía de alta resolución correspondiente. Se representa esquemáticamente la relación entre la celda unidad básica TTB ($a_{TTB} = b_{TTB} \approx 1.2 \text{ nm}$, $c_{TTB} \approx 0.38 \text{ nm}$) y la celda ortorrómbica ($a_{ORT} \approx b_{ORT} \approx \sqrt{2} \times a_{TTB}$, $c_{ORT} \approx c_{TTB}$) (c) Transformada de Fourier correspondiente.

Las figuras II.23a y 23b muestran los diagramas de difracción de electrones correspondientes a las proyecciones $[100]_{\text{ORT}}$ y $[10\bar{1}]_{\text{ORT}}$ de la red recíproca de un cristal de Sr₂NaNb₅O₁₅, respectivamente. La presencia de máximos de difracción extra del tipo $(0\ k/2\ l/2)$ en el primer caso y $(h/2\ k\ l/2)$ en el segundo, indica la formación de una celda unidad con parámetros $a \approx b \approx 2\sqrt{2}a_{\text{TTB}}$, $c \approx 2c_{\text{TTB}}$, esto es, los tres ejes de la celda unidad se doblan respecto a los parámetros de la celda ortorrómbica.

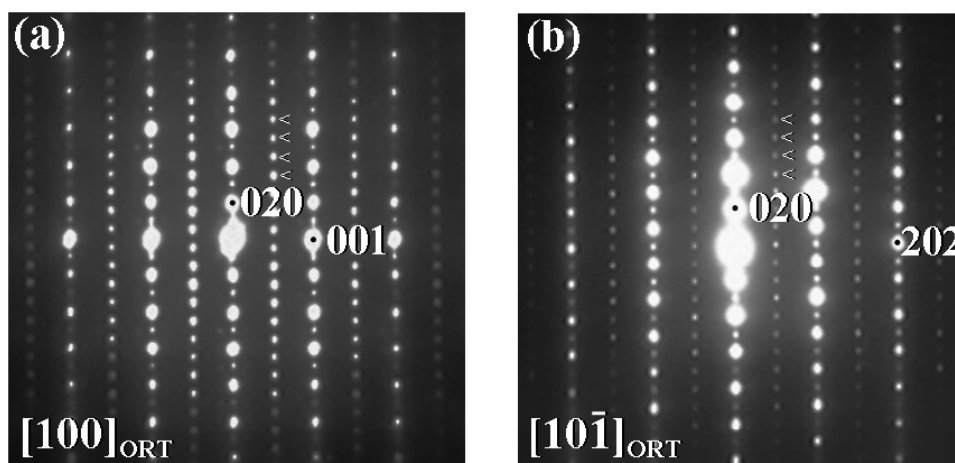


Figura II.23 Diagramas SAED correspondiente al material Sr₂NaNb₅O₁₅ a lo largo de los ejes de zona **(a)** $[100]_{\text{ORT}}$ y **(b)** $[10\bar{1}]_{\text{ORT}}$. La asignación de los índices de Miller se ha efectuado de acuerdo con la celda unidad $a_{\text{ORT}} \approx b_{\text{ORT}} \approx \sqrt{2}a_{\text{TTB}}$, $c_{\text{ORT}} = c_{\text{TTB}}$.

La imagen de alta resolución a lo largo de la dirección $[100]$ del Sr₂NaNb₅O₁₅ se muestra en la figura II.24. De la observación cuidadosa de los contrastes en esta imagen puede deducirse que la periodicidad de los planos cristalográficos a lo largo de la dirección $[001]$ es, aproximadamente, 0.79 nm, confirmando que el eje c de la superestructura es el doble que el parámetro c de la celda básica TTB. La distancia básica entre planos a lo largo de $[010]_{\text{ORT}}$ es 0.89 nm que corresponde al espaciado d_{110} de la estructura TTB, pero pueden observarse fácilmente múltiplos de esta periodicidad ya que la distancia interplanar de 3.5 nm se aprecia claramente a medida que el espesor del cristal aumenta. Por tanto, el material Sr₂NaNb₅O₁₅ a

temperatura ambiente presenta una celda unidad con periodicidad $2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2c_{\text{TTB}}$ donde la formación de la superestructura ocurre a largo alcance en los cristales.

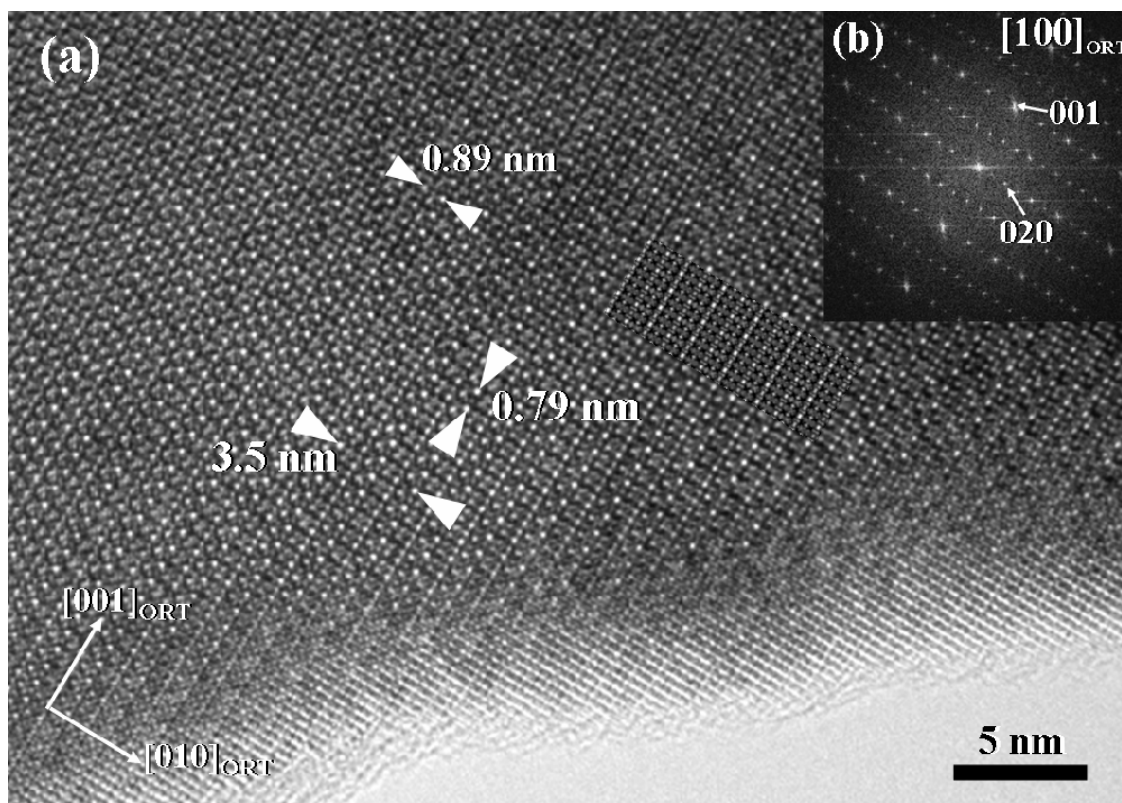


Figura II.24 (a) Micrografía de alta resolución de un cristal del material Sr₂NaNb₅O₁₅ según el eje de zona [100]. (b) Transformada de Fourier correspondiente. La imagen calculada ha sido incluida (foco = 30 nm, espesor = 10 nm).

Una celda unidad con la misma métrica ha sido descrita para el material ferroeléctrico Ba₂NaNb₅O₁₅ a baja temperatura ($T < 105$ K) [31,32,33]. La superestructura consiste, en este caso, en cuatro celdas unidad de dimensiones $1.7 \text{ nm} \times 1.7 \text{ nm} \times 0.4 \text{ nm}$ desplazada una con respecto de la otra $\frac{1}{2}$ [001], tanto a lo largo de la dirección [100]_{ORT} como de la dirección [010]_{ORT} (figura II.25a). El desplazamiento ordenado de los bloques $1.7 \text{ nm} \times 1.7 \text{ nm} \times 0.4 \text{ nm}$ mediante el vector $\frac{1}{2}$ [111] da lugar a la formación de una frontera de antifase periódica cada 1.7 nm que origina que los tres ejes de la celda unidad ortorrómbica se doblen (figura II.25b y 25c) [32]

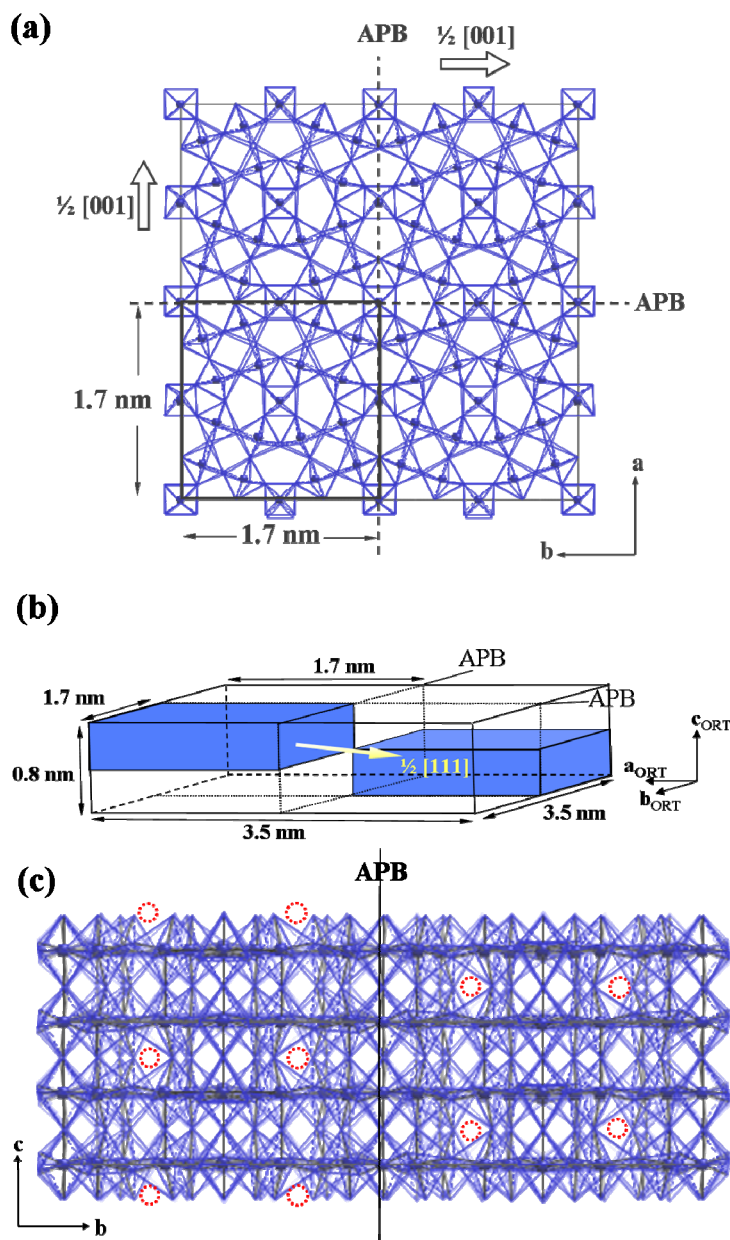


Figura II.25 (a) Proyección [001] de la estructura cristalina de Sr₂NaNb₅O₁₅ según referencia [32]. Se representa la formación de fronteras de antifase (APB, acrónimo del término inglés *Antiphase Boundary*) periódicas como consecuencia del desplazamiento ordenado $\frac{1}{2} [001]$ a lo largo de [100] y [010] que da lugar (b) al desplazamiento $\frac{1}{2} [111]$ de bloques 1.7 nm×1.7 nm×0.4 nm. (c) Proyección [100] de la estructura cristalina del material Sr₂NaNb₅O₁₅. Las fronteras de antifase periódicas generan una secuencia de túneles. Se señalan los túneles correspondientes a capas alternas para facilitar la observación del desplazamiento.

La figura II.26 corresponde a la ampliación de un área de la imagen de alta resolución de un cristal del óxido Sr₂NaNb₅O₁₅ según la proyección [100]. La variación de contraste en el

interior de la celda unidad (línea discontinua) permite observar que el desplazamiento ordenado de bloques $1.7 \text{ nm} \times 0.4 \text{ nm}$ (línea continua) mediante un vector $\frac{1}{2} [001]$ es el origen de la nueva multiplicidad. Por lo tanto, considerando el modelo estructural descrito para el compuesto homólogo de bario, la formación de fronteras de antifase periódicas serían responsables de la periodicidad de 3.5 nm observada en el compuesto Sr₂NaNb₅O₁₅ a temperatura ambiente.

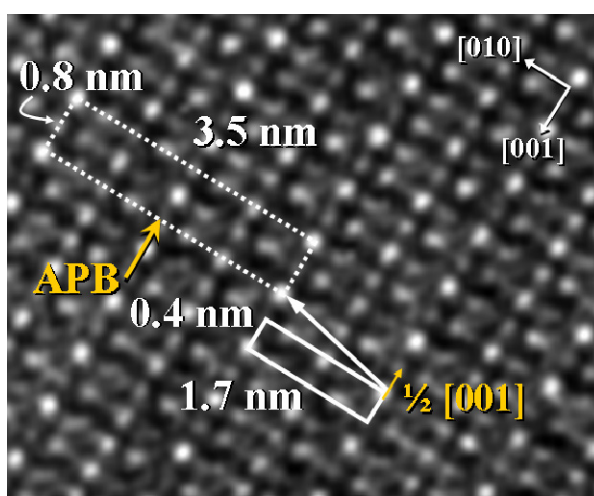


Figura II.26 Detalle ampliado de la micrografía de alta resolución mostrada en la figura II.23 para un cristal de Sr₂NaNb₅O₁₅ según la proyección $[100]$. La celda unidad se señala en línea discontinua. Se representa el desplazamiento ordenado de bloques $1.7 \text{ nm} \times 0.4 \text{ nm}$ (línea continua) mediante un vector $\frac{1}{2} [001]$.

Sin embargo, al observar la superestructura en la proyección ab sólo se identifica la periodicidad de la celda ortorrómbica TTB (figura II.22b). Esto es debido a que, en esta proyección, se observa el contraste originado por la superposición de los bloques $1.7 \text{ nm} \times 1.7 \text{ nm} \times 0.4 \text{ nm}$ desplazados alternadamente uno respecto de otro a lo largo del eje c por efecto de las fronteras de antifase y, por tanto, la distancia básica observada a partir del contraste de la imagen corresponde a la mitad de la celda unidad (1.7 nm) a lo largo de las direcciones $[100]$ y $[010]$.

Es importante señalar que, en el caso del óxido Ba₂NaNb₅O₁₅, la estructura muestra carácter inconmensurable a temperatura ambiente que ha sido atribuido al crecimiento irregular de las fronteras de antifase [34,35,36]. En el caso del material Sr₂NaNb₅O₁₅, sin embargo, los máximos de difracción en las filas $(0\ k/2\ l/2)$ y $(h/2\ k\ l/2)$ son claramente equidistantes (figura II.23) lo que indica la formación de una superestructura conmensurable de la estructura TTB a temperatura ambiente, generada por la presencia de fronteras de antifase periódicas cada 1.7 nm como muestra la correspondiente imagen de alta resolución (figura II.24).

Las extinciones sistemáticas observadas a partir de los diagramas de difracción recogidos son compatibles tanto con el grupo espacial centrosimétrico *Imma* (No. 74) como con el grupo espacial no centrosimétrico *Im2a* (No. 46). El carácter ferroeléctrico del material Sr₂NaNb₅O₁₅ a temperatura ambiente (este aspecto será discutido en detalle en el apartado II.B.5) sólo es compatible con un grupo espacial no centrosimétrico, como es el *Im2a* por lo que puede descartarse el grupo espacial centrosimétrico.

El ajuste de perfil de los datos de difracción de rayos X recogidos a temperatura ambiente indica que los máximos que no podían ser asignados a la celda ortorrómbica $\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times \sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times c_{\text{TTB}}$, coinciden perfectamente con ciertas reflexiones correspondientes a una celda unidad ortorrómbica $2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2c_{\text{TTB}}$ (figuras III.21d y 21e). Puede concluirse, por tanto, que a temperatura ambiente la estructura de Sr₂NaNb₅O₁₅ presenta una celda unidad ortorrómbica de grupo espacial *Im2a* y parámetros de celda $2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2c_{\text{TTB}}$.

II.B.4 Refinamiento de la estructura por difracción de rayos X y difracción de neutrones

La estructura cristalina a temperatura ambiente se ha refinado a partir del modelo estructural propuesto de acuerdo con los datos de difracción de rayos X de polvo y microscopia electrónica de transmisión. En este sentido, se han empleado las posiciones atómicas

correspondientes al grupo espacial *Im2a* (No.46) [37] para describir la celda unidad. Las dimensiones de la celda unidad de Sr₂NaNb₅O₁₅ a temperatura ambiente (3.5 nm × 3.5 nm × 0.8 nm) hacen necesario describir 102 posiciones atómicas para definir la correspondiente unidad asimétrica ($0 \leq x \leq 1/4$; $0 \leq y \leq 1/2$; $0 \leq z \leq 1$, grupo espacial No. 46 en el setting $a\bar{c}b$). En este sentido, se han descrito 24 posiciones para los átomos de Nb (posiciones B), distribuidas en las posiciones *8c*, *4a* y *4b*. Las posiciones aproximadas de los átomos de oxígeno se han determinado generando un entorno octaédrico a partir de las posiciones de los átomos de Nb, lo que lleva a describir 66 posiciones atómicas para los átomos de oxígeno en posiciones *8c*, *4a* y *4b*.

La distribución de los cationes Sr y Na en la subred A de la estructura se ha realizado tomando como referencia la distribución ordenada de los cationes descrita en otros niobatos cuaternarios con estructura tipo bronce tetragonal [29,38,39]. Teniendo en cuenta esta distribución ordenada, los átomos de Na se sitúan en las cavidades de geometría cuadrada (A1) distribuidas en posiciones *8c*, mientras que los átomos de Sr se localizan en los huecos pentagonales (A2), distribuidos en posiciones *8c*, *4b* y *4a*. El elevado número de átomos que integran la unidad asimétrica del modelo estructural descrito y, en particular, el elevado número de átomos de oxígeno que describen las unidades NbO₆ que forman el esqueleto estructural, limitan el refinamiento del modelo estructural propuesto a partir de los datos experimentales obtenidos mediante difracción de rayos X. Atendiendo a este hecho, se ha llevado a cabo simultáneamente el ajuste de los datos obtenidos mediante difracción de rayos X y difracción de neutrones a temperatura ambiente mediante el método Rietveld.

Además de la fase tipo TTB, la impureza con estructura tipo perovskita fue incluida en el refinamiento utilizando la celda estructural descrita para la fase NaNbO₃ (grupo espacial *Cmcm*) [40].

Es importante señalar que la complejidad de la superestructura y las grandes dimensiones de la celda unidad de Sr₂NaNb₅O₁₅ a temperatura ambiente dan lugar a un alto grado de solapamiento de los máximos de difracción. Esta situación limita las posibilidades de realizar con éxito el ajuste del difractograma [41]. En este sentido, el método Rietveld permite imponer, en las primeras etapas del refinamiento, restricciones geométricas al modelo estructural propuesto denominadas “*soft constraints*” [41]. La finalidad de esta estrategia es impedir que la diferencia entre el perfil experimental y el calculado sea compensada a través de la obtención de parámetros estructurales sin significado físico real. En este caso particular, se han impuesto restricciones geométricas a las distancias interatómicas de las unidades octaédricas NbO₆.

Con el fin de asegurar que este procedimiento no condicione la información estructural obtenida a partir del refinamiento, es necesario garantizar que la restricción impuesta permite describir un amplio abanico de distancias de enlace sin condicionar la posible distorsión que pudieran presentar las unidades octaédricas NbO₆ que constituyen el esqueleto de la estructura. Atendiendo a estos requisitos y considerando la magnitud de las distancias Nb-O descritas para diversos niobatos con estructura TTB [38,42,43], se ha escogido una distancia inicial Nb-O de 0.1923 nm con un margen de variación respecto a este valor de 0.03 nm.

Es importante señalar que la disposición ordenada de los átomos de Na y Sr en las posiciones A1 y A2 del esqueleto TTB, respectivamente, no permitió reproducir el perfil de intensidades de los difractogramas. El refinamiento se efectuó, entonces, situando al azar los átomos de Sr y de Na en las posiciones A1 y A2 de la estructura. Las figuras II.27a y 27b muestran, respectivamente, los ajustes obtenidos del refinamiento de la estructura realizado simultáneamente para los datos de difracción de rayos X y neutrones. Los parámetros cristalográficos obtenidos se resumen en la tabla II.7. Las posiciones atómicas de los átomos metálicos y sus factores de ocupación se encuentran recogidos en la tabla II.8.

Puede observarse la tendencia a la distribución desordenada de Sr y Na en las posiciones A del esqueleto TTB que contrasta con la distribución ordenada de los átomos de Ba y Na observada en Ba₂NaNb₅O₁₅. La presencia de átomos de Sr en las posiciones A1 (en color azul en la tabla II.8), que son ocupadas sólo por Na en el compuesto de bario, puede ser interpretada como la tendencia de los átomos de Sr y Na a localizarse preferentemente en los túneles tipo perovskita. En este punto es interesante señalar el elevado valor del factor térmico anisotrópico obtenido a partir del refinamiento para los átomos de Sr y Na situados en los túneles pentagonales (en color rojo en la tabla II.8) que refleja la deslocalización de estos átomos relativamente pequeños en los huecos pentagonales de mayor tamaño. La causa de la distribución desordenada puede tener su origen en la similitud entre los radios iónicos de los cationes Sr y Na [25], en contraste con Ba₂NaNb₅O₁₅ donde los átomos de Ba muestran clara preferencia por ocupar las posiciones A2 de mayor tamaño impidiendo que ambos cationes compitan por la ocupación de las posiciones A1.

Tabla II.7 Datos cristalográficos para Sr₂NaNb₅O₁₅ a 300 K

Grupo Espacial	<i>Im2a</i> (No. 46)	
<i>a</i> (nm)	3.4986(3)	
<i>b</i> (nm)	3.4934(3)	
<i>c</i> (nm)	0.7791(5)	
	<i>Difracción de rayos X</i>	<i>Difracción de neutrones</i>
R _p	8.73	4.84
R _{wp}	12.1	6.18
R _{exp}	6.03	1.62
R _B	5.07	5.68
χ ²	4.03	14.5

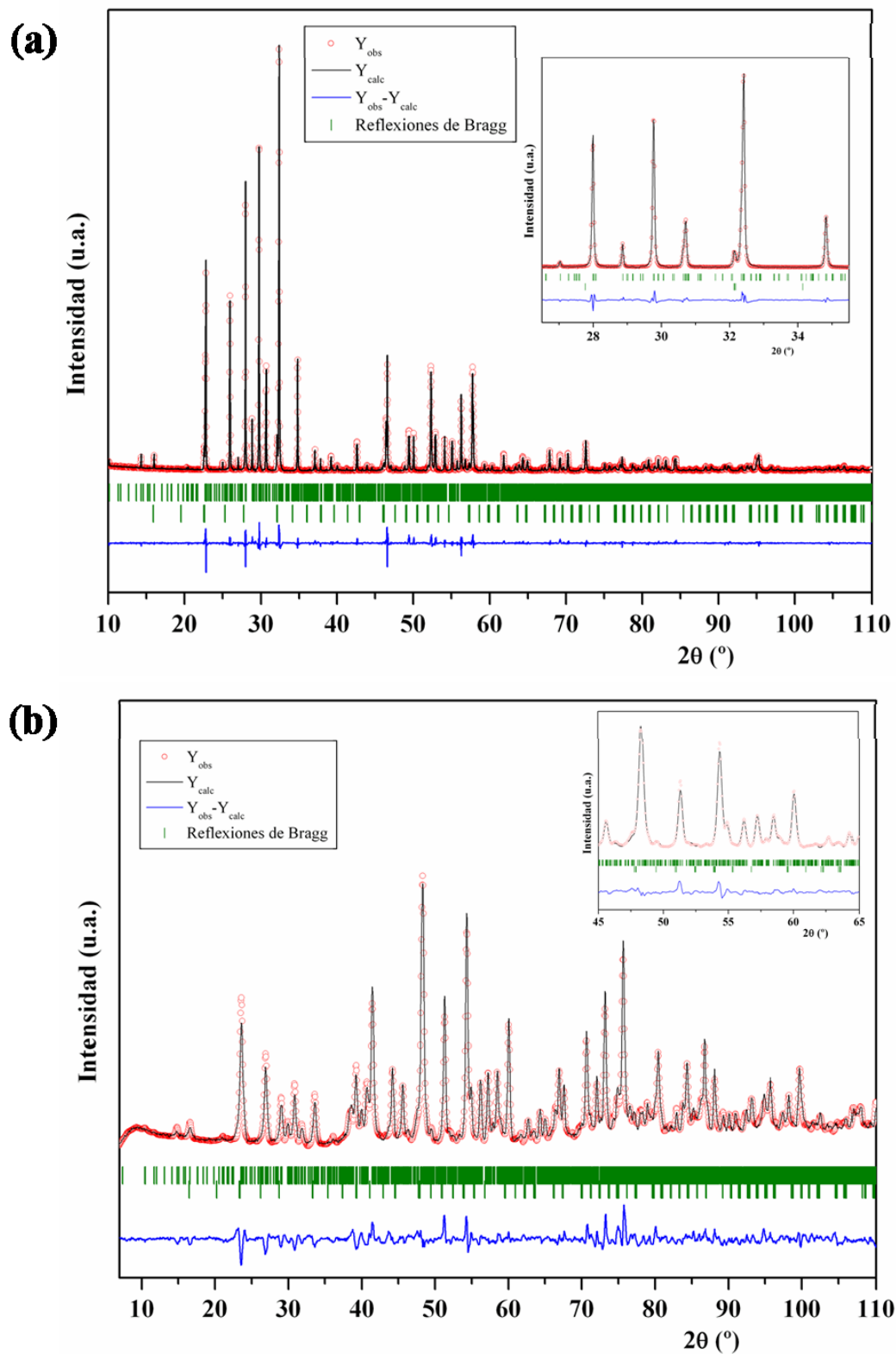


Figura II.27 Ajuste del diagrama de difracción de **(a)** rayos X y **(b)** neutrones a 300 K del material Sr₂NaNb₅O₁₅.

Tabla II.8. Posiciones atómicas de los átomos metálicos y factores de ocupación para
Sr₂NaNb₅O₁₅ a 300 K*.

Átomo	Posición	Ocupación	x/a	y/b	z/c	B _{iso}
Nb(1)	4	0.5	0.25	0.2512(8)	0.025(2)	0.18(3)
Nb(2)	4	0.5	0.25	0.2514(8)	0.526(2)	0.18(3)
Nb(3)	8	1.00	0.1962(2)	0.3443(5)	0.002(2)	0.18(3)
Nb(4)	8	1.00	0.0539(7)	0.4110(5)	0.004(2)	0.18(3)
Nb(5)	4	0.5	0	0.5022(8)	0	0.18(3)
Nb(6)	4	0.5	0	0.0026(8)	0	0.18(3)
Nb(7)	4	0.5	0.25	0.5007(7)	-0.001(2)	0.18(3)
Nb(8)	4	0.5	0.25	0.0009(7)	0.011(2)	0.18(3)
Nb(9)	8	1.00	0.1590(5)	0.4494(5)	-0.0001(23)	0.18(3)
Nb(10)	8	1.00	0.1591(5)	0.4489(5)	0.510(2)	0.18(3)
Nb(11)	4	0.5	0	0.2510(8)	0	0.18(3)
Nb(12)	4	0.50	0	0.2526(7)	0.5	0.18(3)
Nb(13)	8	1.00	0.1970(5)	0.3440(5)	0.499(2)	0.18(3)
Nb(14)	8	1.00	0.0903(5)	0.3061(5)	0.505(2)	0.18(3)
Nb(15)	8	1.00	0.0522(5)	0.4131(5)	0.515(2)	0.18(3)
Nb(16)	8	1.00	0.1600(5)	0.5554(5)	0.003(2)	0.18(3)
Nb(17)	8	1.00	0.1589(5)	0.5553(5)	0.501(2)	0.18(3)
Nb(18)	8	1.00	0.0536(5)	0.5926(5)	0.006(2)	0.18(3)
Nb(19)	8	1.00	0.0542(5)	0.5932(5)	0.502(2)	0.18(3)
Nb(20)	8	1.00	0.0933(5)	0.3060(5)	0.006(2)	0.18(3)
Nb(21)	8	1.00	0.0916(5)	0.1999(5)	0.507(2)	0.18(3)
Nb(22)	8	1.00	0.0914(5)	0.1990(5)	-0.003(2)	0.18(3)
Nb(23)	8	1.00	0.1964(5)	0.1614(5)	0.001(2)	0.18(3)
Nb(24)	8	1.00	0.197(5)	0.1609(5)	0.504(2)	0.18(3)
Sr/Na(1) [A1]	8	0.65/0.35(8)	0.126(1)	0.126(1)	0.242(7)	0.8(2)
Sr/Na(2) [A1]	8	0.50/0.50(7)	0.126(2)	0.126(2)	0.765(6)	0.8(2)
Sr/Na(3) [A1]	8	0.55/0.45(7))	0.124(1)	0.378(1)	0.257(8)	0.8(2)
Sr/Na(4) [A1]	8	0.55/0.45(7)	0.127(2)	0.377(1)	0.768(9)	0.8(2)
Sr/Na(5) [A2]	8	0.80/0.20(8)	0.165(1)	0.263(1)	0.247(7)	1.3(1)
Sr/Na(6) [A2]	8	0.86/0.14(8)	0.1628(9)	0.254(1)	0.755(7)	1.3(1)
Sr/Na(7) [A2]	8	0.78/0.22(9)	0.010(1)	0.340(1)	0.255(8)	1.3(1)
Sr/Na(8) [A2]	8	0.91/0.09(8)	0.004(1)	0.165(1)	0.249(8)	1.3(1)
Sr/Na(9) [A2]	8	0.80/0.20(7)	0.085(1)	0.507(1)	0.249(8)	1.3(1)
Sr/Na(10) [A2]	8	0.53/0.47(8)	0.087(1)	0.513(1)	0.760(9)	1.3(1)
Sr/Na(11) [A2]	4	0.53/0.47(6)	0.25	0.421(1)	0.303(9)	1.3(1)
Sr/Na(12) [A2]	4	0.52/0.48(6)	0.25	0.419(1)	0.728(9)	1.3(1)
Sr/Na(13) [A2]	4	0.88/0.12(7)	0.25	0.591(1)	0.266(9)	1.3(1)
Sr/Na(14) [A2]	4	0.59/0.41(7)	0.25	0.586(1)	0.758(9)	1.3(1)

*Las distancias Nb-O y Sr/Na-O se encuentran en la tabla C.1 incluida en el anexo C

Por tanto, la estructura de Sr₂NaNb₅O₁₅ a temperatura ambiente, se puede describir de acuerdo con una celda unidad de simetría ortorrómbica, grupo espacial *Im2a* y parámetros $a = 3.4986(3)$ nm, $b = 3.4934(3)$ nm y $c = 0.7791(5)$ nm, donde los cationes Sr y Na se distribuyen al azar en los túneles A1 y A2 del esqueleto estructural. En la imagen de alta resolución correspondiente al eje de zona [100] mostrada en la figura II.24 se ha incluido el cálculo de imagen realizado a partir de las posiciones atómicas obtenidas del refinamiento. Como puede observarse existe un excelente acuerdo entre la imagen experimental y la calculada que confirma la validez del modelo estructural descrito.

II.B.5 Caracterización eléctrica y estructural en función de la temperatura

En la figura II.28 se muestra la variación con la temperatura de la constante dieléctrica (K') medida a diferentes frecuencias para Sr₂NaNb₅O₁₅. El diagrama obtenido permite identificar claramente la presencia de dos máximos localizados en torno a 240 y 518 K. Como puede observarse, el máximo en torno a 240 K muestra relajación en su posición con la frecuencia de medida, mientras que esta relajación no se observa en el caso del máximo localizado a mayor temperatura.

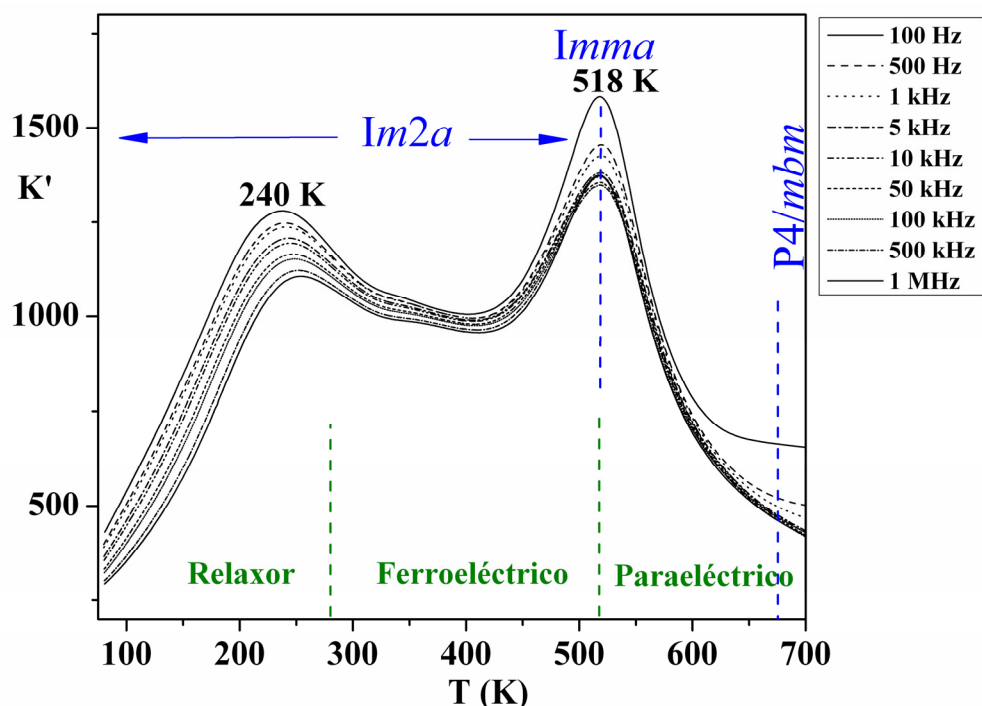


Figura II.28 Variación de la parte real de la constante dieléctrica (K') en Sr₂NaNb₅O₁₅ en el margen de temperaturas 80-700 K. Se muestran las variaciones estructurales y el comportamiento eléctrico observados para el material en función de la temperatura.

Los datos recogidos en la bibliografía relativos a la caracterización eléctrica de Sr₂NaNb₅O₁₅ señalan que el material presenta comportamiento ferroeléctrico a temperatura ambiente [28,44]. Además, Van Uitert y *col.* [28] sugieren que dicho compuesto sufre una transición estructural asociada a la pérdida del carácter ferroeléctrico por encima de temperatura ambiente. Sin embargo, ninguno de estos estudios eléctricos ha permitido correlacionar las propiedades eléctricas y la estructura de Sr₂NaNb₅O₁₅.

La caracterización eléctrica de óxidos con estructura derivada del tipo estructural TTB es un área de investigación que ha recibido gran atención en los últimos años debido a las potenciales aplicaciones de estos materiales. En particular, el BNN y óxidos isoestructurales han sido ampliamente estudiados observando que algunos de estos materiales presentan carácter ferroeléctrico relaxor [42,45-48].

En este sentido, las investigaciones más recientes muestran el estudio de materiales ferroeléctricos en los que se observa comportamiento relaxor a temperaturas inferiores a la temperatura de la transición ferro-paraeléctrica. Este comportamiento es poco común en materiales ferroeléctricos y se ha denominado en la bibliografía comportamiento “re-entrante” (traducido a partir del término inglés *re-entrant*) [49,50]. En su origen, el término “re-entrante” se emplea para hacer referencia a aquellos materiales magnéticos en los que se observa comportamiento *spin glass* a partir de un estado ferromagnético al disminuir la temperatura [51,52], es decir, en aquellos materiales en los que a partir de un estado ordenado, en este caso ferromagnético, se genera un estado desordenado al disminuir la temperatura. Por analogía con este comportamiento, el término “re-entrante” se ha acuñado para referirse a los materiales dieléctricos polares en los que se produce la generación de un estado ferroeléctrico relaxor en el seno de una fase ferroeléctrica al disminuir la temperatura, lo que implica un incremento en el grado de desorden del material similar a lo observado en el caso de los materiales con orden magnético.

Aunque el comportamiento “re-entrante” en materiales ferroeléctricos se ha descrito principalmente en sistemas con estructura tipo perovskita es posible encontrar en la bibliografía varios ejemplos de materiales ferroeléctricos con estructura derivada de la estructura tipo TTB en los que se observa comportamiento dispersivo con la frecuencia a temperaturas inferiores a la temperatura de transición ferro-paraeléctrica [47,53-55]. Sin embargo, el origen de este comportamiento es aún un tema objeto de debate y no se conocen ejemplos en la bibliografía que correlacionen las propiedades eléctricas que presentan estos materiales con una posible evolución estructural al disminuir la temperatura.

Este tipo de comportamiento re-entrante puede identificarse en la curva $K'(T)$ obtenida a distintas frecuencias para el material Sr₂NaNb₅O₁₅ (figura II.28), lo que confiere particular interés al estudio estructural y eléctrico de este material en función de la temperatura. En este

sentido, hemos efectuado la caracterización eléctrica de este óxido en paralelo con un estudio exhaustivo de la evolución de la estructura en función de la temperatura con objeto de determinar, en primer lugar, una posible modificación estructural origen del comportamiento dispersivo observado en el seno de la fase ferroeléctrica de temperatura ambiente (comportamiento re-entrante) y, en segundo lugar, correlacionar las posibles variaciones estructurales que experimenta el material al aumentar la temperatura con la evolución de las propiedades eléctricas hasta la estabilización de la fase paraeléctrica.

Tomando como referencia la estructura descrita para el material Sr₂NaNb₅O₁₅ a temperatura ambiente, describimos a continuación los resultados obtenidos en la caracterización eléctrica y estructural realizada en dos intervalos de temperatura, $100 \leq T \text{ (K)} \leq 350$ y $350 \leq T \text{ (K)} \leq 720$.

II.B.5.1 Intervalo $100 \leq T \text{ (K)} \leq 350$

La figura II.29a muestra la evolución de K' y K'' en función de la temperatura, medidas a distintas frecuencias. Se observa la presencia de un máximo ancho cuya posición, $T_m = 249 \text{ K}$ a 1 kHz, varía en función de la frecuencia de medida. La temperatura del máximo en $K'(T)$ se desplaza hacia valores mayores de temperatura a medida que aumenta la frecuencia. El comportamiento dispersivo de K' en función de la frecuencia de medida sugiere carácter ferroeléctrico relaxor en el intervalo de temperaturas indicado. Efectivamente, la figura II.29b muestra que la variación de T_m en función de la frecuencia obedece la ley de Vogel-Fulcher [13].

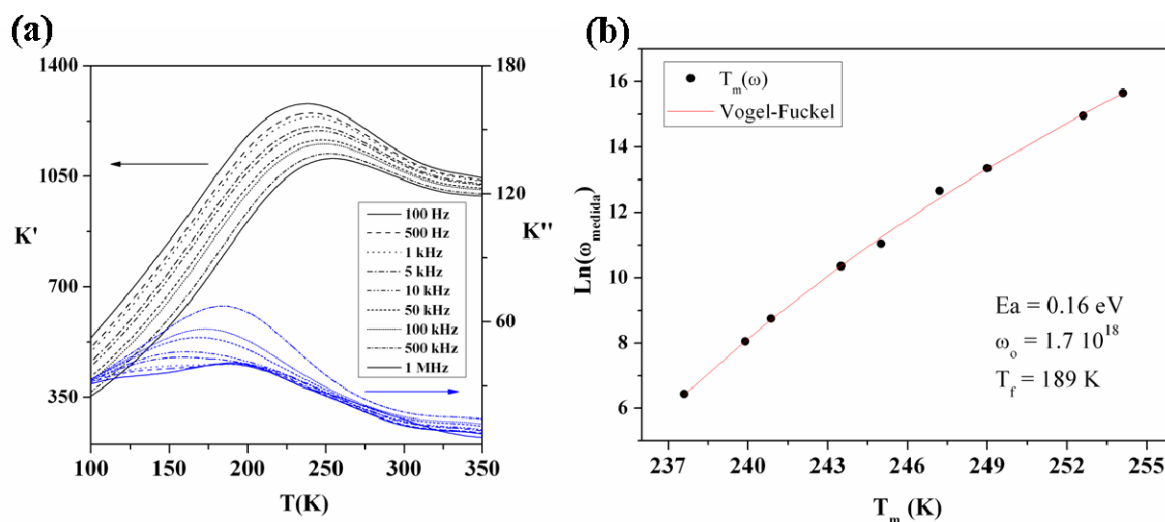


Figura II.29 (a) Variación de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica con la temperatura en $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, en el margen de temperaturas 100-350 K, medida a distintas frecuencias. **(b)** Representación del logaritmo neperiano de la frecuencia de medida en función de T_m para el material $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

La figura II.30 corresponde a la secuencia de difractogramas de rayos X de polvo del material $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ recogidos a medida que disminuye la temperatura entre 303 y 123 K en intervalos de 10 K. No se observa la aparición de máximos de superestructura ni desplazamiento de los máximos de difracción al disminuir la temperatura.

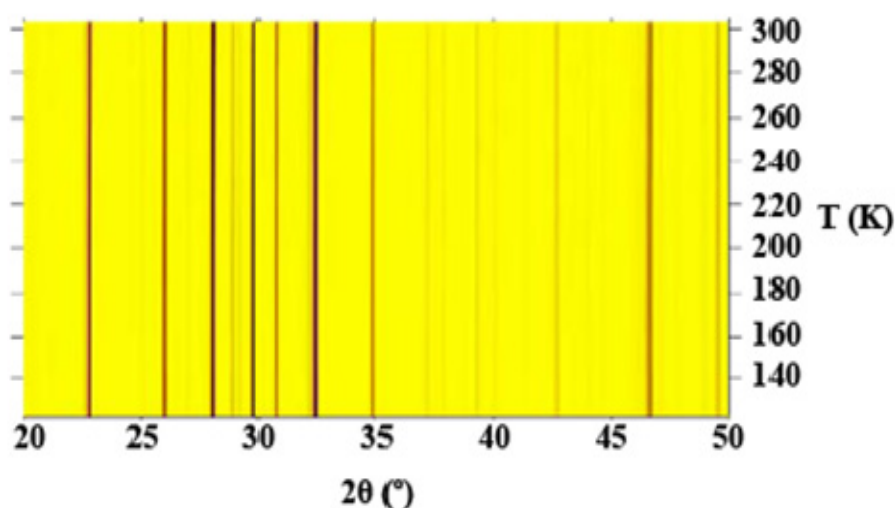


Figura II.30 Evolución de los diagramas de difracción de rayos X de polvo para $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ en función de la temperatura entre 303 y 123 K.

Es importante señalar que los materiales ferroeléctricos relaxores presentan un comportamiento anómalo en la evolución del volumen de la celda unidad en función de la temperatura. En este sentido, tiene lugar la pérdida de la variación lineal del volumen de la celda en función de la temperatura a partir de la temperatura de Burns (T_B), obteniéndose un valor constante del volumen de celda unidad independiente de la temperatura (ver anexo B) [15].

La evolución del volumen de la celda unidad en función de la temperatura se muestra en la figura II.31 donde se observa claramente la pérdida de la variación lineal en torno a 280 K lo que está de acuerdo con el comportamiento ferroeléctrico relaxor descrito para Sr₂NaNb₅O₁₅ en el intervalo de temperatura entre 100-350 K.

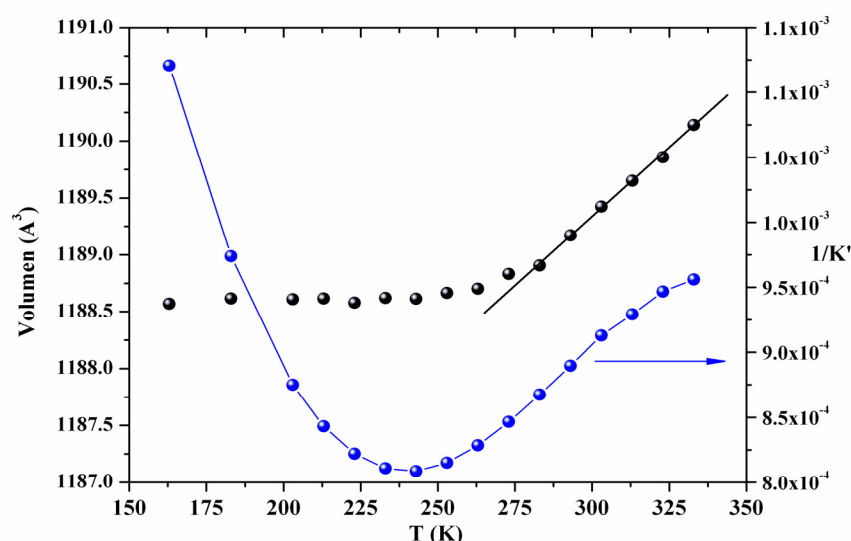


Figura II.31 Evolución del volumen de la celda unidad y de $1/K'$ para Sr₂NaNb₅O₁₅ en función de la temperatura.

La figura II.32 muestra los diagramas SAED recogidos para un cristal de Sr₂NaNb₅O₁₅ a 100 K y a 293 K orientados a lo largo de los ejes de zona [001], [100] y $[10\bar{1}]$. No existen diferencias significativas entre los difractogramas registrados a las distintas temperaturas. De acuerdo con estos resultados, parece que la celda unidad $2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2c_{\text{TTB}}$ se mantiene por debajo de T_m y que no existe transición estructural apreciable en este intervalo

de temperaturas, lo que está de acuerdo con el comportamiento ferroeléctrico relaxor mostrado por el material [16].

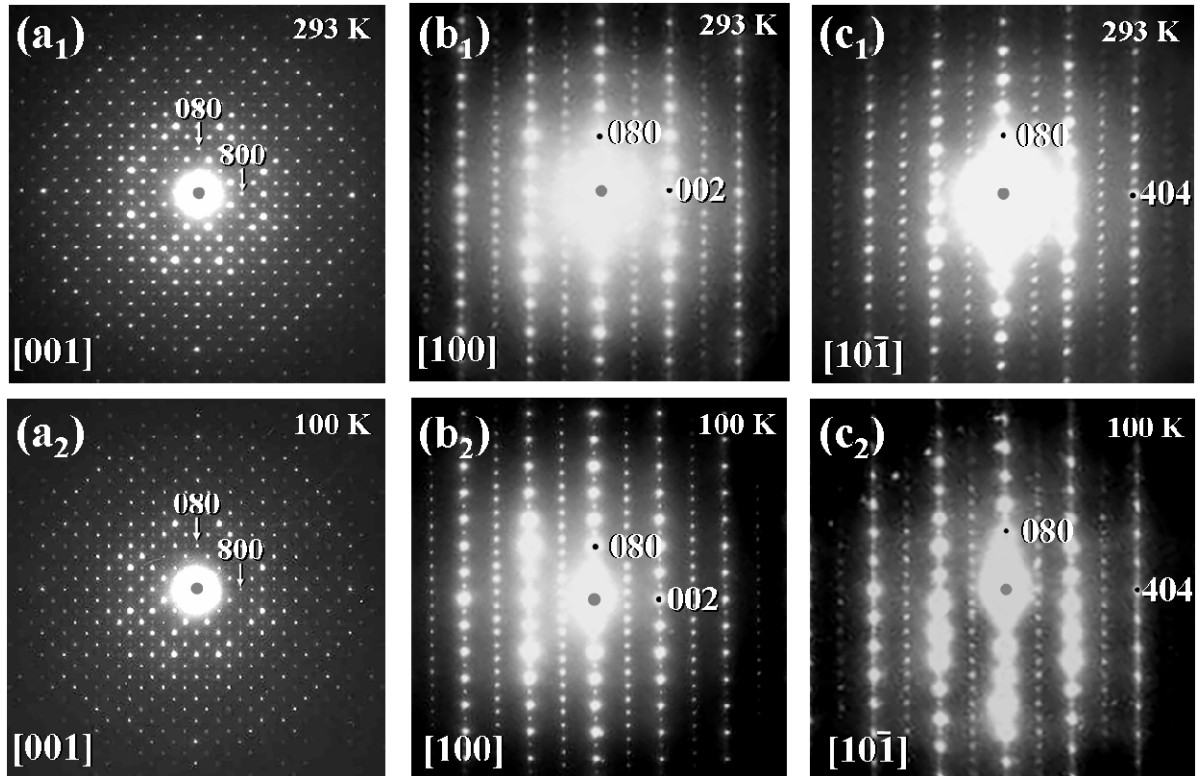


Figura II.32 Diagramas de difracción de electrones correspondientes a los ejes de zona (**a₁**, **a₂**) [001], (**b₁**, **b₂**) [100] y (**c₁**, **c₂**) [10 $\bar{1}$] del material Sr₂NaNb₅O₁₅ recogidos a (**a₁**), (**b₁**) y (**c₁**) 293 K y (**a₂**), (**b₂**) y (**c₂**) a 100 K. La asignación de los índices de Miller se ha efectuado de acuerdo con la celda unidad $a \approx b \approx 2\sqrt{2}a_{\text{TTB}}$, $c \approx 2c_{\text{TTB}}$.

La figura II.33 muestra el refinamiento mediante el método Rietveld de los datos de difracción de neutrones recogidos a 100 K. Los datos cristalográficos obtenidos se resumen en la tabla II.9.

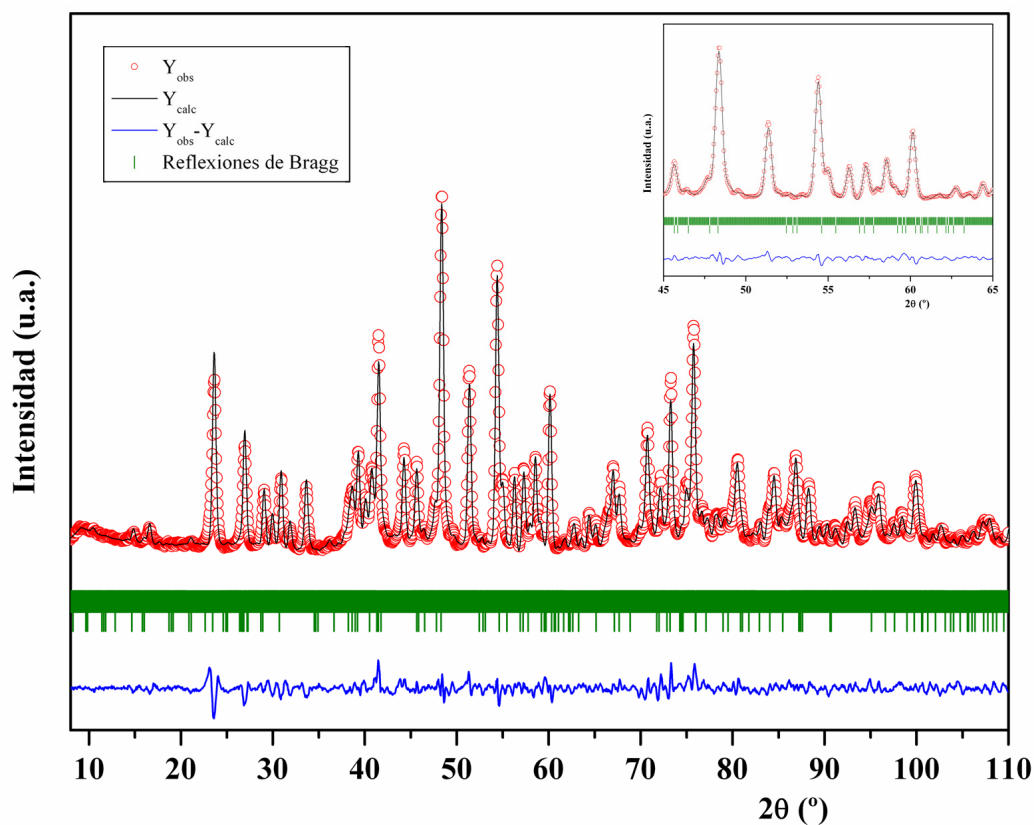


Figura II.33 Ajuste del diagrama de difracción de neutrones a 100 K del material Sr₂NaNb₅O₁₅.

Tabla II.9 Datos cristalográficos para Sr₂NaNb₅O₁₅ a 100 K

Grupo espacial	$I m\bar{2}a$ (No. 46)
a (nm)	3.4998(3)
b (nm)	3.4908(3)
c (nm)	0.7788(1)
R_p	3.94
R_{wp}	5.14
R_{exp}	1.51
R_B	5.18
χ^2	11.6

La comparación de los valores de las distancias promedio Nb-O y Sr/Na-O extraídos de los resultados de los refinamientos estructurales a temperatura ambiente y 100 K (figuras II.34a y 34b, respectivamente) no muestran diferencias significativas que lleven a considerar una variación estructural entre ambas temperaturas (los valores de las distancias Nb-O y Sr/Na-O de la estructura a 300 y 100 K se han incluido en el anexo C, tablas C.1 y C.2 respectivamente). Efectivamente, el material a 100 K puede describirse mediante una celda unidad de simetría ortorrómbica, grupo espacial *Im2a* (No. 46) y parámetros de celda: $a = 3.4998(3)$ nm, $b = 3.4908(3)$ nm y $c = 0.7788(1)$ nm. Como consecuencia de la disminución de la temperatura, el valor de los parámetros térmicos de los distintos átomos disminuye, observándose que los factores térmicos de los cationes Sr y Na situados en los diferentes túneles del esqueleto TTB (posiciones A1 y A2) tienden a igualarse alcanzando ambos un valor de $\beta(\text{Sr/Na}) = 0.46(2)$

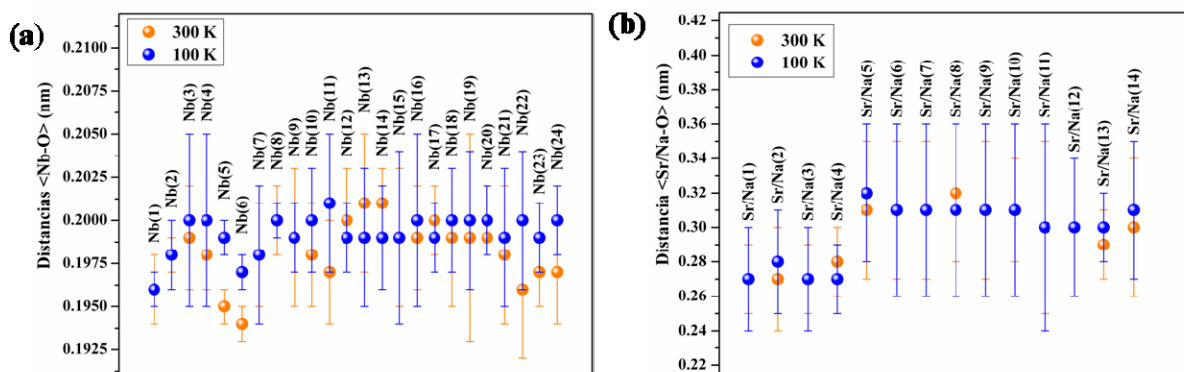


Figura II.34(a) Distancias promedio Nb-O y **(b)** Sr/Na-O obtenidas del refinamiento de la estructura a partir de los datos de neutrones recogidos a temperatura ambiente (naranja) y a 100 K (azul) para el material Sr₂NaNb₅O₁₅.

II.B.5.1 Intervalo $350 \leq T \text{ (K)} \leq 720$

La figura II.35a muestra la variación de K' y K'' en el intervalo de temperatura entre 350 y 720 K medida a distintas frecuencias. Se observa la presencia de un máximo localizado en torno a 518 K, cuya posición se mantiene constante con la frecuencia de medida. El análisis

de los datos muestra dependencia lineal de $1/K'$ con la temperatura que satisface la ley de Curie-Weiss por encima de $T_c = 518$ K (figura II.35b), lo que indica que la fase Sr₂NaNb₅O₁₅ presenta carácter paraeléctrico por encima de 518 K. Los parámetros obtenidos a partir del ajuste muestran que el valor de la constante de Curie-Weiss ($\sim 1 \times 10^5$ K) es característico de transiciones de fase desplazativas y el valor positivo (470 K) obtenido de la extrapolación del ajuste lineal a $1/K' = 0$ indica que la fase existente a temperaturas inferiores a T_c presenta comportamiento ferroeléctrico. El material sufre, por lo tanto, una transición de fase desplazativa a $T_c = 518$ K desde una fase paraeléctrica a alta temperatura hasta una fase ferroeléctrica.

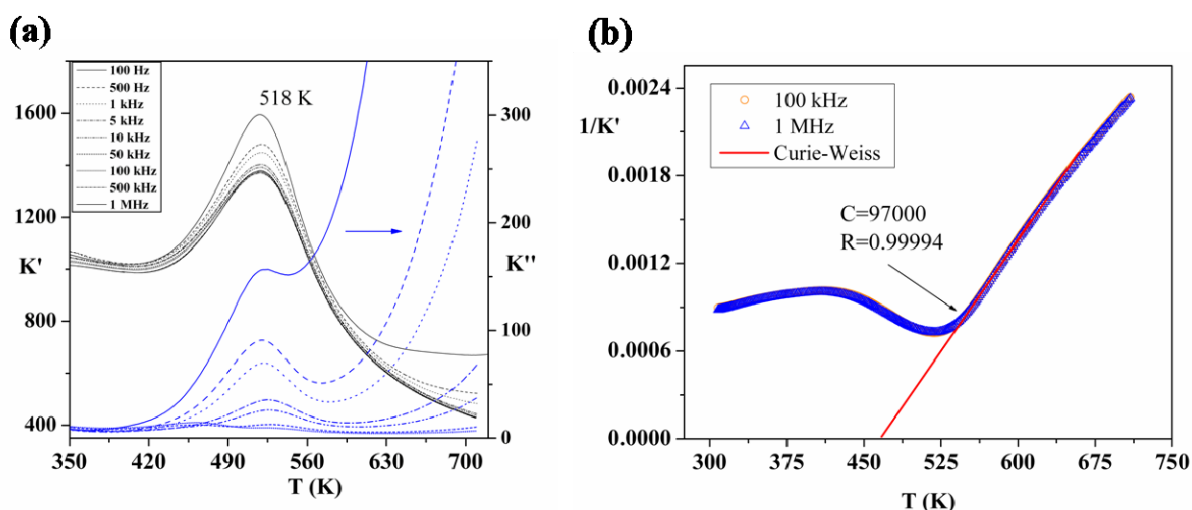


Figura II.35 (a) Variación de la parte real (K') e imaginaria (K'') de la constante dieléctrica con la temperatura en Sr₂NaNb₅O₁₅, en el margen de temperaturas 350-720 K, medida a distintas frecuencias. **(b)** Representación de la variación de la inversa de la parte real de la permitividad ($1/K'$) en función de la temperatura medida a 100 kHz y a 1 MHz para el material Sr₂NaNb₅O₁₅.

Las curvas de polarización frente al campo eléctrico recogidas a diferentes campos aplicados se muestran en la figura II.36a. Los ciclos de histéresis obtenidos presentan mayor saturación a medida que aumenta la magnitud del campo aplicado obteniéndose el valor máximo con un campo aplicado de 0.8 kVcm^{-1} . La variación del ciclo de histéresis ($E = 0.8 \text{ kVcm}^{-1}$) en función de la temperatura en el intervalo entre 300 y 500 K se muestra en la figura II.36b. Como puede observarse, el material presenta ciclo de histéresis en todo el margen de

temperaturas, lo que indica su comportamiento ferroeléctrico desde temperatura ambiente hasta T_c con polarización remanente (P_r) máxima de $0.85 \mu\text{C cm}^{-2}$ y con un campo coercitivo (E_c) de 10 kV cm^{-1} a 422 K.

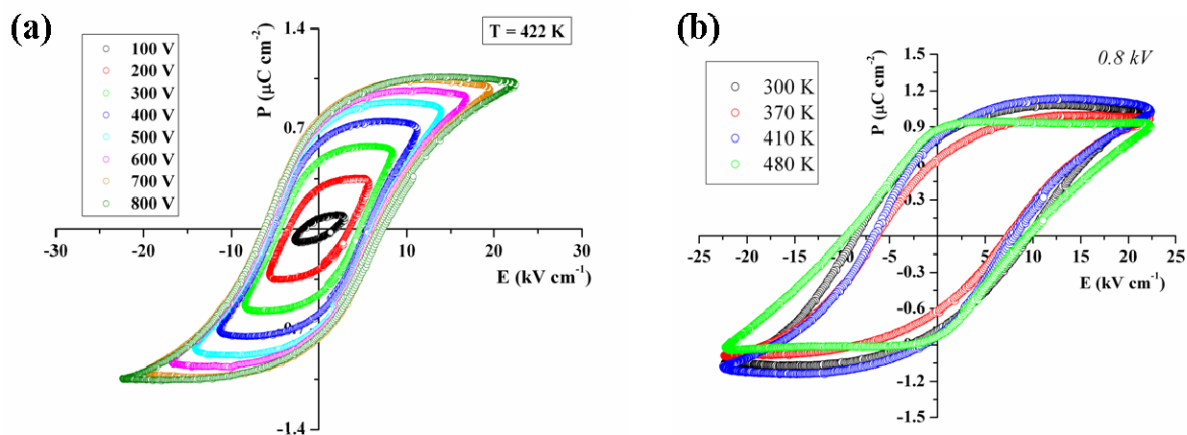


Figura II.36 Ciclos de histéresis del material Sr₂NaNb₅O₁₅ recogidos **(a)** a distintos campos eléctricos aplicados ($T = 422 \text{ K}$) **(b)** a distintas temperaturas en el intervalo 300-500 K ($V = 0.8 \text{ kV}$).

Con el fin de determinar la estructura de Sr₂NaNb₅O₁₅ por encima de la temperatura ambiente y establecer una correlación con las propiedades eléctricas, se efectuó el estudio por difracción de rayos X de polvo en función de la temperatura. Para ello se registraron difractogramas en intervalos de 50 K entre 300 y 1520 K con la intención de identificar todas las posibles transiciones estructurales sufridas por Sr₂NaNb₅O₁₅. Puesto que no se observó ningún cambio estructural por encima de 720 K, se recogieron difractogramas en intervalos de 10 K entre 300 y 720 K. La figura II.37a muestra la secuencia de datos recogidos a medida que aumenta la temperatura. El estudio detallado de determinados intervalos angulares, señalados como ①, ② y ③ en la figura II.37, permite identificar que se produce un desplazamiento progresivo hacia menores valores de $2\theta^\circ$ de los máximos de difracción correspondientes a reflexiones $hk0$ (figuras II.37b-37d).

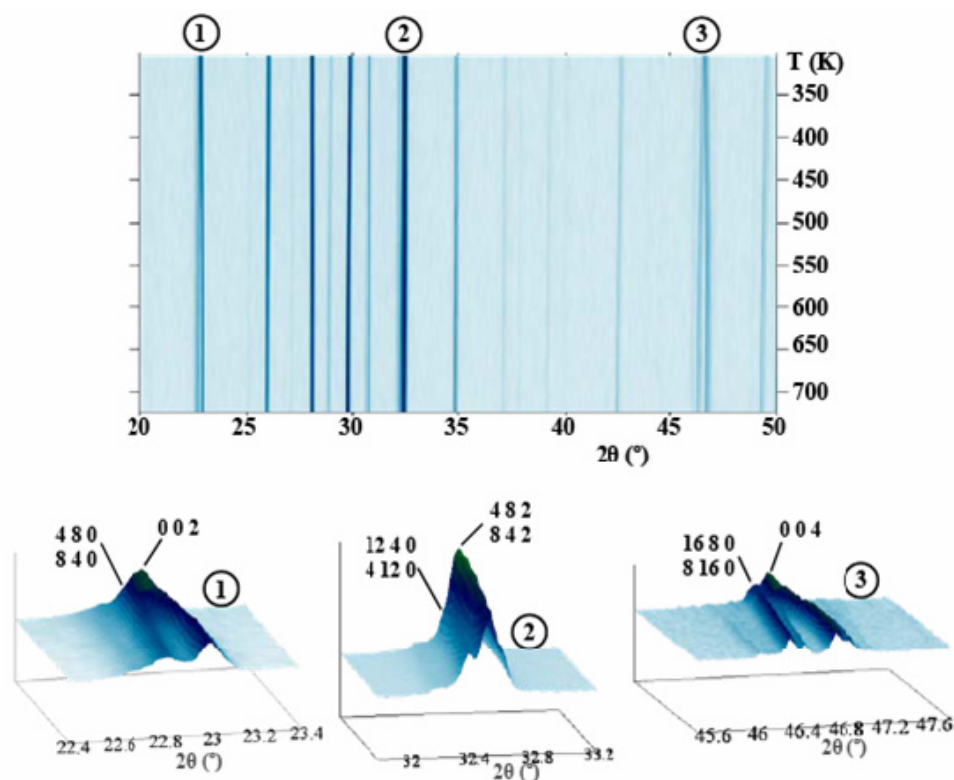


Figura II.37 (a) Evolución de los diagramas de difracción de rayos X de polvo en función de la temperatura para Sr₂NaNb₅O₁₅. **(b)** Ampliación de tres intervalos angulares distintos donde se observa la evolución estructural en función del aumento de la temperatura desde 300 K (fondo) hasta 720 K.

Las propiedades eléctricas del material sugieren que entre 350 y 720 K tiene lugar sólo una transición de fase. Con objeto de identificar la estructura de alta temperatura de Sr₂NaNb₅O₁₅ se ha llevado a cabo la caracterización del material por encima de temperatura ambiente mediante SAED.

La figura II.38 muestra los diagramas SAED recogidos a 300 y 600 K para Sr₂NaNb₅O₁₅. Como puede observarse, los máximos de superestructura son aún visibles a temperaturas superiores a la temperatura de la transición ($T_c = 518$ K) y no se aprecian diferencias entre los diagramas recogidos a temperatura ambiente y los registrados a alta temperatura. Esto indica que la transición de fase estructural que sufre el material a través de la temperatura de transición debe consistir en la creación de un centro de simetría que satisface el carácter paraeléctrico del material por encima de 518 K. Puesto que las condiciones de extinción no se

modifican, el único grupo espacial compatible que permite describir la estructura por encima de 518 K es el grupo espacial centrosimétrico *Imma* (No.72).

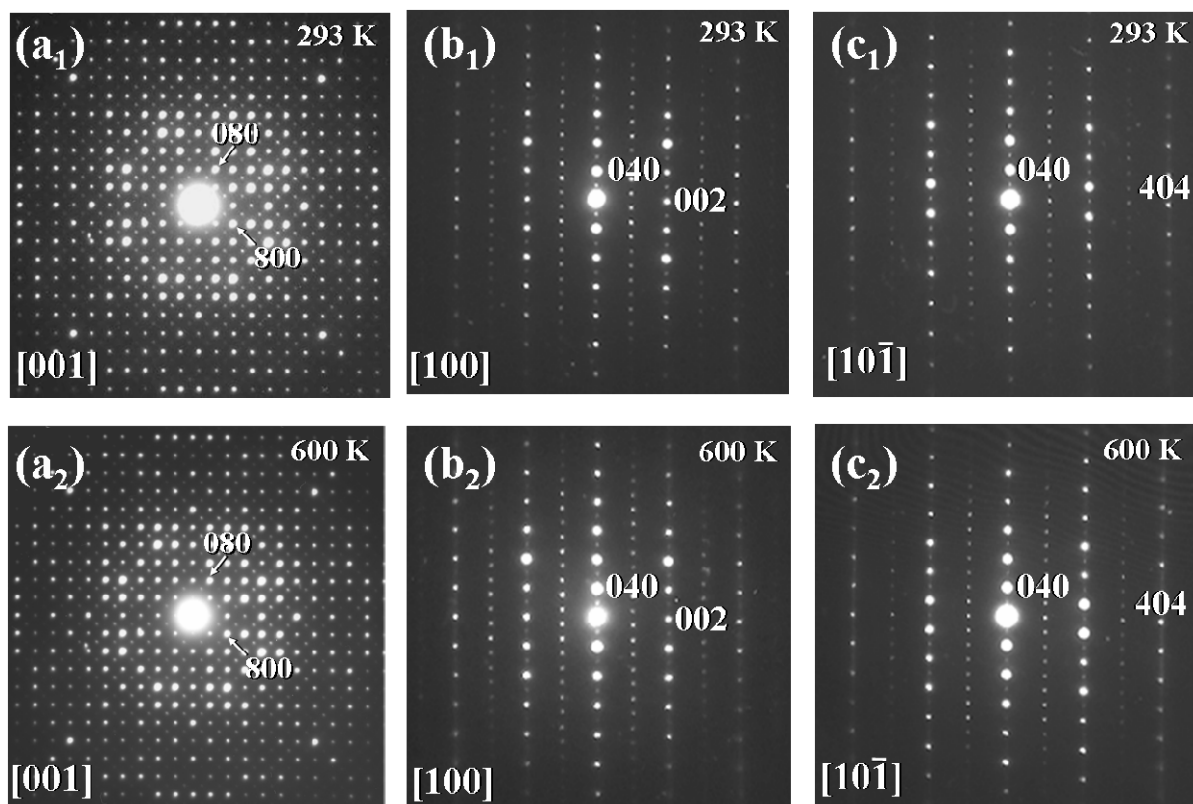


Figura II.38. Diagramas de difracción de electrones correspondientes a los ejes de zona (**a₁**, **a₂**) [001], (**b₁**, **b₂**) [100] y (**c₁**, **c₂**) [10 $\bar{1}$] del material Sr₂NaNb₅O₁₅ recogidos a (**a₁**), (**b₁**) y (**c₁**) 293 K y (**a₂**), (**b₂**) y (**c₂**) 600 K. La asignación de los índices de Miller se ha efectuado en base a la celda unidad $a \approx b \approx 2\sqrt{2}a_{\text{TTB}}$, $c \approx 2c_{\text{TTB}}$.

La limitación experimental no permite obtener diagramas SAED por encima de 600 K por lo que el estudio estructural del material por encima de dicha temperatura se completó mediante el análisis de los datos de difracción de rayos X a alta temperatura.

Por encima de 680 K, los diagramas de difracción de rayos X pueden asignarse a la celda unidad básica de la estructura tipo TTB. El refinamiento estructural mediante el método Rietveld se llevó a cabo sobre los datos de difracción de rayos X de polvo recogidos a 720 K. Para el refinamiento estructural se utilizaron las coordenadas atómicas fraccionarias pertenecientes al grupo espacial centrosimétrico *P4/mbm*, con una celda $1.2 \text{ nm} \times 1.2 \text{ nm} \times 0.4 \text{ nm}$, similar a la descrita para el material homólogo de bario a partir de 848 K [56].

Teniendo en cuenta la información obtenida a partir del refinamiento estructural realizado a temperatura ambiente, se conservó la distribución desordenada de los átomos de Sr y Na en las posiciones A1 y A2 del esqueleto TTB.

Los perfiles experimental, calculado y la diferencia entre ambos se muestran en la figura II.39 y los datos cristalográficos obtenidos del refinamiento estructural se resumen en la tabla II.10. Los parámetros estructurales y las distancias interatómicas quedan recogidas en las tablas II.11 y II.12, respectivamente.

Tabla II.10 Datos cristalográficos para Sr₂NaNb₅O₁₅ a 720 K

Grupo Espacial	P4/ <i>mbm</i> (No. 127)
<i>a</i> (nm)	1.2432(6)
<i>c</i> (nm)	0.3898(2)
B _{iso} (Å ²)	0.93(4)
R _p	2.85
R _{wp}	3.89
R _{exp}	2.66
R _B	7.48
χ ²	2.13

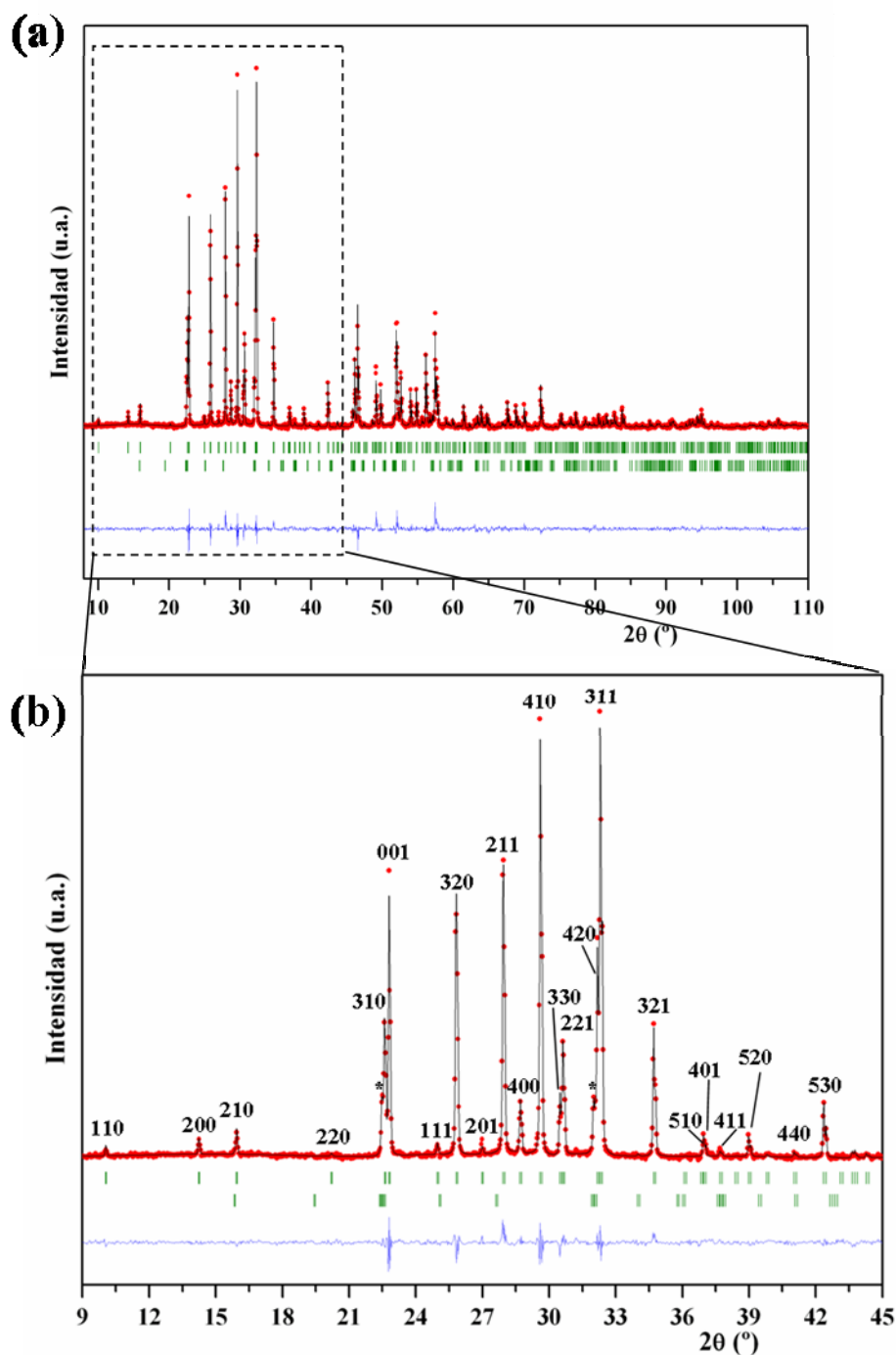


Figura II.39 (a) Ajuste del difractograma de rayos X de polvo para Sr₂NaNb₅O₁₅ a 720 K. Se muestran los perfiles: experimental (rojo), calculado (negro) y la diferencia entre ambos (azul). (b) Ampliación de la zona de bajos ángulos del difractograma. Los índices de Miller asignados corresponden a Sr₂NaNb₅O₁₅. Se señalan con un asterisco (*) las reflexiones más intensas de la impureza con estructura tipo perovskita.

Tabla II.11. Posiciones atómicas y factores de ocupación para Sr₂NaNb₅O₁₅ a 720 K.

Átomo	Posición	Ocupación	x/a	y/b	z/c
Nb(1)	8j	1.00	0.0766(1)	0.2120(1)	0.5
Nb(2)	2c	1.00	0	0.5	0.5
Na/Sr(1)	4g	0.312(1)/0.688(1)	0.1722(2)	0.6722(2)	0
Na/Sr(2)	2a	0.448(1)/0.552(1)	0	0	0
O(1)	8j	1.00	0.1418(9)	0.071(1)	0.5
O(2)	8j	1.00	0.340(1)	0.0065(7)	0.5
O(3)	8i	1.00	0.073(1)	0.1979(9)	0
O(4)	4h	1.00	0.2825(9)	0.7825(9)	0.5
O(5)	2d	1.00	0	0.5	0

Tabla II.12. Distancias interatómicas Nb-O y Sr/Na-O para Sr₂NaNb₅O₁₅ a 720 K.

Distancias de enlace (nm)	
Nb(1)-O(1)	0.193(1)
	0.203(1)
-O(2)	0.190(1)
-O(3)×2	0.1957(1)
-O(4)	0.196(1)
Nb(2)-O(2)×4	0.1987(9)
-O(5)×2	0.1953
Na/Sr(1)-O(1)×4	0.3278(2)
-O(2)×4	0.2840(1)
-O(3)×2	0.3183(2)
×2	0.3449(2)
-O(4)×2	0.2750(1)
-O(5)	0.3027(2)
Na/Sr(2)-O(1)×8	0.2770(1)
-O(3)×4	0.2624(1)

Por tanto, la estructura de alta temperatura (720 K) de Sr₂NaNb₅O₁₅, puede describirse de acuerdo con una celda unidad de simetría tetragonal, grupo espacial P4/*mbm* y parámetros de celda: $a = b = 1.2432 (6)$ nm y $c = 0.3898 (2)$ nm.

II.B.6 Discusión

La caracterización estructural llevada a cabo sobre el material Sr₂NaNb₅O₁₅ a temperatura ambiente mediante difracción de rayos X, difracción de neutrones, difracción de electrones y microscopia electrónica de alta resolución ha puesto de manifiesto la formación de una superestructura de la estructura TTB para este material. El refinamiento estructural realizado a partir de los datos de difracción de rayos X y de neutrones indica que, a temperatura ambiente, la estructura de Sr₂NaNb₅O₁₅ puede describirse de acuerdo con una celda unidad ortorrómbica, grupo espacial *Im2a* (No.46) y parámetros de celda: $a = 3.4986(3)$ nm, $b = 3.4934(3)$ nm y $c = 0.7791(5)$ nm. La formación de la superestructura ocurre en los cristales a largo alcance en el intervalo de temperatura entre 100 y 600 K a diferencia del compuesto de Ba, donde el crecimiento irregular de las fronteras de antifase da lugar a la formación de una estructura inconmensurable a temperatura ambiente [34-36]

Se ha observado, además, que el material presenta una distribución desordenada de los cationes Sr²⁺ y Na⁺ en las posiciones A1 y A2 del esqueleto estructural TTB a diferencia de la distribución ordenada de cationes que presenta el material homólogo de Ba [38]. La principal causa de este desorden parece ser la similitud de tamaños entre los cationes Na⁺ y Sr²⁺ que provoca que ambos compitan por la ocupación de los huecos tipo perovskita (A1). Estas posiciones están ocupadas únicamente por Na⁺ en el caso del BNN debido a la preferencia del catión Ba²⁺, de mayor tamaño, por ocupar los huecos pentagonales (A2).

La caracterización eléctrica llevada a cabo en el material Sr₂NaNb₅O₁₅ ha puesto de manifiesto su carácter ferroeléctrico a temperatura ambiente. Sin embargo, al disminuir la temperatura se ha observado que el material pierde este carácter mostrando relajación con la frecuencia característica de un material ferroeléctrico relaxor (figura II.28). Como se ha expuesto en el apartado II.B.5, este tipo de comportamiento, denominado comportamiento re-entrante, se ha observado en materiales ferroeléctricos con estructura derivada del tipo TTB

aunque, en la bibliografía, el término re-entrante se ha empleado únicamente para hacer referencia a materiales con estructura tipo perovskita que muestran en la curva $K'(T)$ carácter dispersivo con la frecuencia de medida por debajo de T_c . En este sentido, Ye y *col.* [49,50] han descrito el fenómeno re-entrante en materiales dieléctricos con estructura tipo perovskita como un fenómeno asociado a la disminución de la interacción a largo alcance de los dipolos estructurales a medida que disminuye la temperatura. Esta ruptura de las interacciones a largo alcance del estado ferroeléctrico ocurriría como consecuencia de la presencia, en el seno de la fase ferroeléctrica, de regiones polares desordenadas de tamaño nanométrico (PNRs) cuya interacción daría lugar al máximo de permitividad dependiente de la frecuencia al disminuir la temperatura.

En el caso del material Sr₂NaNb₅O₁₅, la ocupación desordenada de las posiciones A del esqueleto TTB por Sr²⁺ y Na⁺ aporta el desorden químico en una misma posición cristalográfica que posibilitaría la formación de PNRs en el material y, consecuentemente, su posible interacción al disminuir la temperatura. Además, el estudio estructural realizado ha puesto de manifiesto que no existe una transición estructural asociada al máximo de permitividad en torno a 240 K, siendo ambos hechos coherentes con el carácter ferroeléctrico relaxor observado a temperaturas inferiores a T_c (518 K).

En el mismo sentido que en el caso de los óxidos con estructura perovskita, el estudio del óxido (Sr_{0.61}Ba_{0.39})₅Nb₁₀O₃₀ con estructura TTB desarrollado por Ko y *col.* [53] señala que el material presenta comportamiento re-entrante con una temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica en torno a 350 K y un máximo dependiente de la frecuencia alrededor de 60 K. Los autores interpretan como origen del comportamiento relaxor a temperaturas inferiores a T_c la estabilización de una fase de naturaleza incommensurable descrita previamente por Bursill y *col.* [57], proponiendo que el comportamiento relaxor ocurre como consecuencia de la rotación concertada de octaedros NbO₆ que podría implicar

una débil variación de los momentos dipolares a nivel de celda unidad alterando así la respuesta dieléctrica macroscópica del material. Sin embargo, es importante señalar que la caracterización estructural del material se realiza en el margen de temperaturas 93-493 K [57] y, por tanto, no se aporta información acerca de las posibles variaciones estructurales en el intervalo de temperaturas en torno al máximo dispersivo observado ($T_m = 60$ K) ni tampoco se muestra evidencia alguna de que ambos hechos estén relacionados.

En el caso del material Sr₂NaNb₅O₁₅, el estudio estructural mediante microscopia electrónica de transmisión muestra claramente que no se forman fases incommensurables al disminuir la temperatura, ya que los diagramas SAED recogidos a 100 K son semejantes a los obtenidos a temperatura ambiente. Además, el estudio comparativo entre las estructuras a 100 y 300 K obtenidas a partir de la información estructural extraída del refinamiento de los datos de difracción de neutrones indica que no existen diferencias significativas entre ambas estructuras (figuras II.34a y 34b).

Aunque la caracterización estructural realizada mediante las diferentes técnicas difractométricas indica que no se produce una transición estructural a temperaturas inferiores a T_m (240 K), la pérdida de interacción a largo alcance de los dipolos debe tener, efectivamente, su origen en ligeros desplazamientos de los átomos que introducen una perturbación en la interacción a largo alcance entre los dipolos en la fase ferroeléctrica. Como consecuencia de la disminución de la temperatura es posible observar, a partir del refinamiento estructural de los datos de difracción de neutrones, la disminución en el valor de los parámetros térmicos de los diferentes cationes. En el caso particular de los cationes Sr y Na que ocupan las posiciones pentagonales del esqueleto TTB (A2), el elevado valor del parámetro térmico obtenido a temperatura ambiente puede interpretarse como una muestra de la deslocalización que presentan estos cationes (de pequeño tamaño) en un hueco de tamaño grande como es el hueco pentagonal. La disminución del parámetro térmico anisotrópico

como consecuencia de la disminución de la temperatura y, por tanto, la tendencia de estos átomos a situarse más localizados en su posición atómica dentro del hueco pentagonal en comparación con la estructura de temperatura ambiente, podría tener como consecuencia pequeñas variaciones locales en las distancias de enlace Sr/Na-O a nivel de celda unidad. En este sentido, la interacción a largo alcance de los dipolos estructurales se podría ver alterada como consecuencia de la ligera variación estructural que provocaría una débil modificación en el grado de polarización a nivel de celda unidad, dando lugar al carácter dispersivo-relaxor observado.

El carácter relaxor mostrado por Sr₂NaNb₅O₁₅ por debajo de T_c debe estar relacionado con la reducción de la interacción entre los dipolos ferroeléctricos en el material y como consecuencia la polarización remanente tiende a anularse a medida que disminuye la temperatura (figura II.40). Esto está de acuerdo con la hipótesis planteada por la cual ligeras variaciones estructurales modificarían el grado de polarización a nivel de celda unidad, limitando la interacción a largo alcance de los dipolos (disminución de la longitud de correlación) en todo el volumen del material. Sin embargo, es importante señalar que esta pérdida de la polarización establece una diferencia significativa con lo observado en el caso de otros materiales con comportamiento re-entrante, donde la polarización remanente permanece constante al disminuir la temperatura [50]. En estos casos, el carácter relaxor se observa como una anomalía en la curva K'(T) a bajas temperaturas cuya intensidad del máximo de K' es muy inferior a la intensidad observada para el máximo de K' de la transición principal ferro-paraeléctrica. Este hecho indica que el comportamiento relaxor en estos materiales, a diferencia del Sr₂NaNb₅O₁₅, ocurre en una proporción limitada del volumen del material y, como consecuencia, la interacción a largo alcance de los dominios ferroeléctricos no se ve afectada en la mayor parte del volumen. La pérdida de la polarización remanente en Sr₂NaNb₅O₁₅ está de acuerdo con el comportamiento observado a partir del

estudio estructural del material por difracción de rayos X de baja temperatura donde la variación del volumen de la celda unidad se hace constante en el intervalo 250-160 K, indicando que todo el volumen del material muestra comportamiento relaxor.

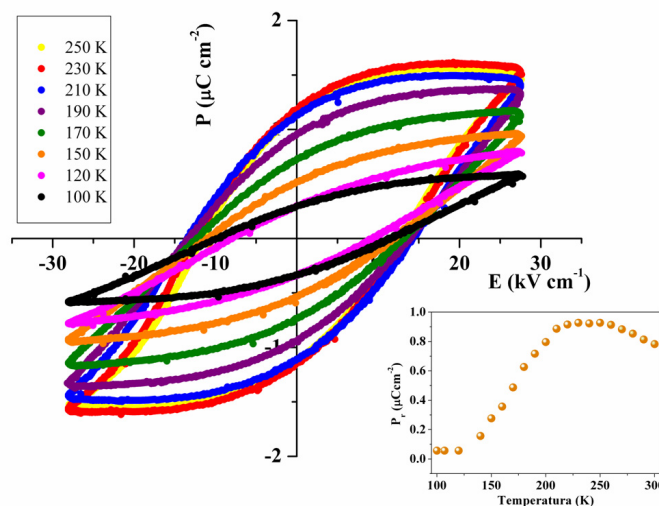


Figura II.40 Curvas de polarización frente a campo eléctrico recogidas en el intervalo de temperatura 250-100 K para el material Sr₂NaNb₅O₁₅. Se incluye la evolución de P_r en función de la temperatura obtenida a partir de las curvas experimentales P vs E .

Por encima de temperatura ambiente, la caracterización eléctrica indica que el material sufre una transición de fase a $T_c = 518$ K para estabilizar una fase paraeléctrica. Sin embargo, el estudio estructural a alta temperatura realizado mediante SAED muestra que los máximos de superestructura y las extinciones sistemáticas observadas a temperatura ambiente se mantienen por encima de T_c , lo que indica que la celda unidad de dimensiones $2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2c_{\text{TTB}}$ se conserva por encima de la temperatura de transición y, por tanto, es el grupo espacial centrosimétrico *Imma* (No.46) el que describe la fase paraeléctrica por encima de 518 K. La evolución estructural a temperaturas superiores a 600 K se ha seguido mediante difracción de rayos X observándose que por encima de 680 K se estabiliza una fase paraeléctrica que puede ser descrita mediante la celda unidad básica de la estructura tipo

TTB. La variación estructural entre la fase ferroeléctrica a temperatura ambiente con grupo espacial *Im2a* (grupo puntual *mm2*) y la fase estable a alta temperatura de grupo espacial *P4/mbm* (grupo puntual *4/mmm*) ocurre, por tanto, a través de la estabilización de una fase intermedia de simetría ortorrómbica *Imma* (grupo puntual *mmm*) que conserva la métrica de la celda unidad de temperatura ambiente ($2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2c_{\text{TTB}}$). En las fases con estructura tipo TTB, la principal distorsión estructural responsable de las transiciones de fase tiene lugar en el plano *ab* debido a la rotación y giro cooperativo de los octaedros NbO₆. En el caso de Sr₂NaNb₅O₁₅, la celda unidad cambia su orientación desde una celda $2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2c_{\text{TTB}}$ a temperatura ambiente, hasta otra $a_{\text{TTB}} \times a_{\text{TTB}} \times c_{\text{TTB}}$ por encima de 680 K. Por lo tanto, es de esperar que las reflexiones del tipo (*hk0*) estén más influidas en comparación con las reflexiones (*00l*) o (*hkl*). Efectivamente, como puede observarse en la figura II.37a y en las ampliaciones de las figuras II.37b-c, la transición estructural se observa mejor en aquellos valores de 2θ para los que las distancias interplanares (*hk0*) y (*00l*) o (*hk0*) y (*h'k'l*) son prácticamente coincidentes (*hkl* referido a la fase de temperatura ambiente).

II.B.7 Conclusiones

En esta sección se ha llevado a cabo la caracterización estructural y eléctrica del material Sr₂NaNb₅O₁₅ en el intervalo de temperatura entre 100 y 750 K (figura II.28).

La caracterización estructural realizada a temperatura ambiente indica la formación de una superestructura de la estructura tipo TTB que puede describirse de acuerdo con una celda unidad ortorrómbica, grupo espacial *Im2a* (No.46) y parámetros: $a = 3.4987(3)$ nm, $b = 3.4934(3)$ nm y $c = 0.7791(5)$ nm, donde se produce la distribución desordenada de los cationes Na⁺ y Sr²⁺ en las posiciones A del esqueleto TTB.

La caracterización eléctrica llevada a cabo ha puesto de manifiesto el carácter ferroeléctrico del material Sr₂NaNb₅O₁₅ a temperatura ambiente ($T_c = 518$ K) y presenta comportamiento “re-entrante” al disminuir la temperatura, mostrando comportamiento ferroeléctrico relaxor a

temperaturas inferiores a T_c ($T_m = 240$ K). La caracterización estructural del material en función de la temperatura llevada a cabo mediante difracción de rayos X y de neutrones junto con la microscopia electrónica de transmisión indica que no tiene lugar en el material ninguna transición de fase a temperaturas inferiores a 518 K, lo que está de acuerdo con el carácter relaxor observado. A partir de la información estructural obtenida del refinamiento de los datos de difracción de neutrones a baja temperatura (100 K) se puede pensar en la formación de dipolos locales que tienen su origen en la mayor localización de los cationes Sr y Na en sus posiciones de equilibrio en los túneles pentagonales del esqueleto TTB (posiciones A2) al descender la temperatura como posible causa de la ruptura de la interacción de los dipolos a largo alcance, responsables del comportamiento ferroeléctrico a temperatura ambiente.

Por encima de la temperatura de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica (518 K), la caracterización estructural realizada mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica de transmisión indica que el material sufre una transición estructural donde la fase estabilizada conserva la métrica de la estructura a temperatura ambiente ($2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2c_{\text{TTB}}$) aunque su carácter paraeléctrico permite describir su simetría mediante el grupo espacial *Imma* (No. 72). Finalmente, el material por encima de 680 K estabiliza una fase que puede describirse mediante la celda unidad básica de la estructura tipo TTB, con simetría tetragonal, grupo espacial *P4/mbm* (No. 127) y parámetros de celda $a = b = 1.2432$ (6) nm y $c = 0.3898$ (2) nm.

Bibliografia

- [1] Morin, D.; Colin, J.-P.; Le Roux, G. *Mat. Res. Bull.* **1973**, 8, 1089.
- [2] Marinder, B. O.; Wang, P. L.; Werner, P. E. *Acta Chem. Scand. A* **1986**, 40, 467.
- [3] Brusset, H.; Gillier-Pandraud, M.; Voliotis, S. D. *Mat. Res. Bull.* **1971**, 6, 5.
- [4] Lefkowitz, I.; Lukaszewicz, K.; Megaw, H. D. *Acta Cryst.*, **1966**, 20, 670.
- [5] Shuvaeva, V. A.; Antipin, M. Yu.; Lindeman, S. V.; Fesenko, O. E.; Smotrakov, V. G.; Struchkov, Yu. T. *Ferroelectrics*, **1993**, 141, 307.
- [6] Chen, J., Feng, D., *Phys. Stat. Sol. a*, **1988**, 109, 171;
- [7] Chen, J., Feng, D., *Phys. Stat. Sol. a*, **1988**, 109, 427.
- [8] Ivliev, M. P.; Raevskii, I. P.; Reznichenko, L. A.; Raevskaya S. I.; Sakhnenko, V.P. *Phys. Solid State*, **2003**, 45, 1984.
- [9] Jiménez, R.; Sanjuán, M. L.; Jiménez, B., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2004**, 16, 7493.
- [10] Jiménez, R.; Hungría, T.; Castro, A.; Jiménez-Riobóo, R. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, 41, 065408.
- [11] Wang, X. B.; Shen, Z. X.; Hu, Z. P.; Qin, L.; Tang, S. H.; Kuok, M. H. *J. Mol. Struct.* **1996**, 385, 1.
- [12] Uchino, K.; Nomura, S. *Ferroelectrics Letters Sect.* 1982, 44, 55.
- [13] Viehland, D.; Jang, S. G.; Cross, L. E.; Wutting, M. *J. Appl. Phys.*, **1990**, 68, 2916.
- [14] Cross, L. E. *Ferroelectrics* **1987**, 76, 241.
- [15] Borov, A. A.; Ye, Z.-G. *J. Mater. Sci.* **2006**, 41, 31.
- [16] Samara, G.A. *J. Phys.: Condens Mater* **2003**, 15, R367.
- [17] Raevskaya, S. I.; Reznichenko, L. A.; Raevski, I. P.; Titov, V. V.; Titov, S. V.; Dellis, J.-L., *Ferroelectrics* **2006**, 340, 107.
- [18] Raevski, I. P.; Prosandeev, S. A. *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, 63, 1939.

- [19] Raevski, I. P.; Reznitchenko, L. A.; Malitskaya, M. A.; Shilkina, L.A.; Lisitsina, S. O.; Raevskaya, S. I.; Kuznetsova, E. M. *Ferroelectrics*, **2004**, 299, 95.
- [20] Landredi, S.; Rodrigues, A. C. M.; Dessemond, L. *J. Am.. Ceram. Soc.* **2003**, 86, 2103.
- [21] Torres-Pardo, A.; Jiménez, R.; González-Calbet, J. M.; García-González, E. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6957
- [22] Raevskaya, S. I.; Dellis, J.-L.; Reznitchenko, L. A.; Prosandeev, S. A.; Raevski, I. P.; Lisitsina, S. O.; Jastrabik, L. *Ferroelectrics* **2005**, 317, 49
- [23] Reznichenko, L. A.; Shilkina, L. A.; Gagarina, E. S.; Raevskii, I. P.; Dul'kin, E. A.; Kuznetsova, E. M.; Akhnazarova, V. V. *Crystallogr. Rep.* **2003**, 48, 448.
- [24] Ahtee, M.; Glazer, A. M. *Acta Cryst.* **1976**, A32, 434.
- [25] Shannon, R. D. *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751
- [26] Jo, W.; Kim, T.-H.; Kim, D.-Y.; Pabi, S. K., *J. Appl. Phys.* **2007**, 102, 074116 (véase referencias incluidas).
- [27] Ziebert, C.; Schmitt, H.; Krüger, J. K.; Sternberg, A.; Ehses, K.-H., *Physical Review B* **2004**, 69, 214106.
- [28] Van Uitert, L.G.; Levinstein, H.J.; Rubin, J.J.; Capio, C.D.; Dearborn, E.F.; Bonner, W.A.; *Mat. Res. Bull.* **1968**, 3, 47.
- [29] Giess, E.A.; Scott, B.A.; Burns, G.; O'Kane, D. F.; Segmüller, A. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1969**, 52 (5), 276
- [30] Ravez, J.; Budin, J.-P.; Hagenmuller, P. *J. Solid State Chem.* **1972**, 5, 239.
- [31] Van Tendeloo, G.; Amelinckx, S.; Manolikas, C.; Shulin, W. *Phys. Status Solidi A* **1985**, 91, 483.
- [32] Lin, P. J.; Bursill, L. A. *Acta Cryst.* **1987**, B43, 504.
- [33] Verwerft, M.; Van Tendeloo, G.; Van Landuyt, J.; Amelinckx, S. *Ferroelectrics* **1988**, 88, 27.

-
- [34] Schneck, J.; Denoyer, F. *Physical Review B* **1981**, 23, 383.
- [35] Manolikas, C. *Phys. Status Solidi A* **1981**, 68, 653.
- [36] Barre, S.; Mutka, H.; Roucau, C. *Physical Review B* **1988**, 38, 9113.
- [37] International Tables for Crystallography. Vol. A. Ed. Theo Hahn, Kluwer Academia Publishers, Dordrecht/Boston/London, **1989**
- [38] Jameson, P. B.; Abrahams, S. C.; Manolikas, C.; Shulin, W. *J. Chem. Phys.* **1969**, 50, 4352.
- [39] Zhang, W.; Kumada, N.; Takei, T.; Yonesaki, Y.; Kinomura, N., *Mater. Res. Bull.* **2007**, 42, 844.
- [40] Darlington, C. N. W.; Knight, K. S. *Acta Cryst.*, **1999**, B55, 24.
- [41] Baerlocher, C., en *The Rietveld Method*, (Eds: Young, R.), International Union of Crystallography, Oxford, **1993**, Ch. 10.
- [42] Miles, G. C.; Stennett, M. C.; Reaney, I. M.; West, A. R. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 798.
- [43] Bovtun, V.; Kamba, S.; Veljko, S.; Nuzhnyy, D.; Knizek, K.; Savinov, M.; Petzelt, J. *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 054115.
- [44] Kimura, M.; Minamikawa, T.; Ando, A.; Sakabe, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, 36, 6051.
- [45] Kirk, C. A.; Stennett, M. C.; Reaney, I. M.; West, A. R. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2609.
- [46] Fabbri, S.; Montanari, E.; Righi, L.; Calestani, G.; Migliori, A. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3007.
- [47] Levin, I.; Stennett, M. C.; Milles, G. C.; Woodward, D. I.; West, A. R.; Reaney, I. M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 122908.
- [48] Stennett, M. C.; Reaney, I. M.; Milles, G. C.; Woodward, D. I.; West, A. R.; Kira, C. A.; Levin, I. *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 104114.

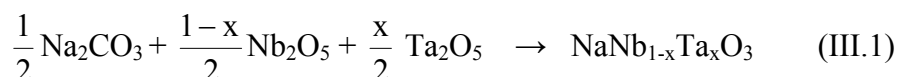
- [49] Yan Guo, H.; Lei, Ch.; Ye, Z.G. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 172901.
- [50] Lei, Ch.; Ye, Z.G. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 232201.
- [51] Sherrington, D.; Kirkpatrick, S. *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *35*, 1792
- [52] Mydosh, J. A. en *Spin Glasses: An Experimental Introduction* (Eds: Taylor and Francis) London **1993**, p39.
- [53] Ko, J.-H.; Kojima, S.; Lushnikov, S. G.; Katiyar, R. S.; Kim, T.-H.; Ro, J.-H. *J. Appl. Phys.*, **2002**, *92*, 1536.
- [54] Amorío, H.; Pérez, J.; Fundora, A.; Portelles, J.; Guerrero, F.; Soares, M. R; Martínez, E.; Sequeiros, J. M. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 4390.
- [55] Simon, A.; Ravez, J.; Maglione, M. *Solid State Science*, **2005**, *7*, 925.
- [56] Scott, J. F.; Hayward, S. A.; Miyake, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, 5911
- [57] Bursill, L. A.; Lin, P. J. *Acta Cryst.* **1987**, *B43*, 49

Capítulo III

Sistema $\text{NaNbO}_3\text{-NaTaO}_3$

III.1 Síntesis de los materiales

Las muestras policristalinas de composición nominal NaNb_{1-x}Ta_xO₃ ($0 \leq x \leq 1$) se han obtenido por reacción en estado sólido de los productos Na₂CO₃ (99.5%, *Merck*), Nb₂O₅ (99.99%, *Aldrich*) y Ta₂O₅ (99.99%, *Aldrich*), siguiendo el esquema de reacción:



Para cada una de las composiciones preparadas se pesaron cantidades estequiométricas de los productos de partida, se homogeneizó la mezcla mediante molienda manual y se realizó un tratamiento térmico previo de descarbonatación a 1073 K durante 24 horas. Las muestras se sometieron a sucesivos tratamientos térmicos en crisoles de platino. Tras cada uno de estos tratamientos, las muestras se homogeneizaron mediante molienda manual, se prensaron en un molde de 13 mm de diámetro con una presión aplicada de 10 Ton·cm⁻¹ y se enfriaron hasta temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de 1.5 Kmin⁻¹. El desarrollo de las reacciones se siguió por difracción de rayos X de polvo. Concluido el tratamiento térmico no se observó presencia de óxidos de partida o de fases secundarias en ninguna de las muestras preparadas. Las composiciones nominales y condiciones de síntesis para las muestras se recogen en la tabla III.1. Las técnicas empleadas en la caracterización de los materiales preparados están detalladas en el anexo A de la memoria.

Tabla III.1 Composiciones nominales y condiciones de síntesis de las muestras monofásicas en el sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃.

<i>Composición</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Tiempo (h)</i>
x = 0	1423	24
0.1 ≤ x ≤ 0.33	1473	24
0.4 ≤ x ≤ 0.55	1473	48
0.6 ≤ x ≤ 1	1523	48

III.2 Análisis químico

La composición catiónica media de las muestras ha sido determinada por la técnica de espectroscopía de dispersión de longitudes de onda de rayos X. En la tabla III.2 se recogen, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para la muestra de composición nominal NaNb_{0.8}Ta_{0.2}O₃. Como se observa, en todos los cristales analizados la composición se encuentra dentro del límite de desviación de la técnica empleada. La tabla III.3 resume los resultados obtenidos para cada composición observándose un buen acuerdo entre la composición nominal y la experimental. La composición catiónica cristal a cristal de todos los materiales se ha determinado por espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (XEDS). Los espectros recogidos muestran una relación Nb:Ta acorde con la relación nominal correspondiente a cada una de las composiciones preparadas.

Tabla III.2 Resultados del análisis por dispersión de longitudes de onda de rayos X de la muestra de composición nominal NaNb_{0.80}Ta_{0.20}O₃.

<i>Análisis</i>	<i>% peso Na</i>	<i>% peso Nb</i>	<i>% peso Ta</i>	<i>Composición experimental</i>
1	18.3133	55.917	25.7697	Na _{1.06} Nb _{0.80} Ta _{0.19} O _y
2	18.1502	54.617	27.2328	Na _{1.05} Nb _{0.78} Ta _{0.20} O _y
3	18.2088	54.7474	27.0438	Na _{1.06} Nb _{0.79} Ta _{0.20} O _y
4	18.1276	55.2846	26.5878	Na _{1.05} Nb _{0.79} Ta _{0.20} O _y
5	17.744	55.5221	26.7339	Na _{1.03} Nb _{0.80} Ta _{0.20} O _y
6	17.837	55.4817	26.6813	Na _{1.03} Nb _{0.80} Ta _{0.20} O _y
7	18.085	56.088	25.827	Na _{1.05} Nb _{0.80} Ta _{0.19} O _y
8	18.027	54.2817	27.6913	Na _{1.05} Nb _{0.78} Ta _{0.20} O _y
9	17.963	55.2762	26.7608	Na _{1.04} Nb _{0.79} Ta _{0.20} O _y
10	17.639	55.763	26.598	Na _{1.02} Nb _{0.80} Ta _{0.20} O _y
11	17.432	55.315	27.253	Na _{1.01} Nb _{0.79} Ta _{0.20} O _y
12	17.0369	54.996	27.9671	Na _{0.99} Nb _{0.79} Ta _{0.21} O _y
13	17.136	56.032	26.832	Na _{0.99} Nb _{0.80} Ta _{0.20} O _y
14	17.083	56.236	26.681	Na _{0.99} Nb _{0.80} Ta _{0.20} O _y
15	18.056	55.032	26.912	Na _{1.05} Nb _{0.79} Ta _{0.20} O _y
Promedio	17.78	55.37	26.84	Na_{1.03(2)}Nb_{0.80(1)}Ta_{0.20(1)}O_y

Tabla III.3. Resultado promedio del análisis por dispersión de longitudes de onda de rayos X del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ para $0 \leq x \leq 1$

<i>Composición nominal</i>	<i>% peso Na</i>	<i>% peso Nb</i>	<i>% peso Ta</i>	<i>Composición experimental</i>
NaNbO ₃	19.86	80.14	-	Na _{1.00(2)} Nb _{1.00(1)} O _y
NaNb _{0.9} Ta _{0.1} O ₃	18.96	67.65	14.36	Na _{1.02(2)} Nb _{0.91(1)} Ta _{0.10(1)} O _y
NaNb _{0.8} Ta _{0.2} O ₃	17.78	55.37	26.84	Na _{1.03(2)} Nb _{0.80(1)} Ta _{0.20(1)} O _y
NaNb _{0.7} Ta _{0.3} O ₃	16.03	45.53	38.62	Na _{0.99(2)} Nb _{0.70(2)} Ta _{0.30(1)} O _y
NaNb _{0.66} Ta _{0.33} O ₃	15.86	42.38	41.03	Na _{0.99(1)} Nb _{0.65(1)} Ta _{0.33(1)} O _y
NaNb _{0.6} Ta _{0.4} O ₃	15.17	36.36	47.26	Na _{1.00(2)} Nb _{0.59(1)} Ta _{0.40(1)} O _y
NaNb _{0.55} Ta _{0.45} O ₃	14.75	32.93	52.13	Na _{1.00(2)} Nb _{0.55(1)} Ta _{0.45(1)} O _y
NaNb _{0.5} Ta _{0.5} O ₃	14.42	29.63	56.81	Na _{1.01(2)} Nb _{0.51(1)} Ta _{0.50(1)} O _y
NaNb _{0.45} Ta _{0.55} O ₃	13.81	25.26	60.21	Na _{0.99(2)} Nb _{0.44(1)} Ta _{0.55(1)} O _y
NaNb _{0.4} Ta _{0.6} O ₃	13.65	22.36	64.03	Na _{1.00(3)} Nb _{0.41(1)} Ta _{0.60(2)} O _y
NaNb _{0.33} Ta _{0.66} O ₃	13.53	18.02	68.83	Na _{1.02(2)} Nb _{0.33(1)} Ta _{0.66(1)} O _y
NaNb _{0.3} Ta _{0.7} O ₃	12.78	15.43	71.39	Na _{0.99(2)} Nb _{0.29(2)} Ta _{0.70(1)} O _y
NaNb _{0.2} Ta _{0.8} O ₃	12.20	9.93	77.96	Na _{0.99(2)} Nb _{0.20(1)} Ta _{0.80(1)} O _y
NaNb _{0.1} Ta _{0.9} O ₃	11.65	4.31	83.96	Na _{0.99(3)} Nb _{0.09(2)} Ta _{0.90(1)} O _y
NaTaO ₃	11.51	-	88.92	Na _{1.02(2)} Ta _{1.00(1)} O _y

III.3 Caracterización estructural de los materiales mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica de transmisión.

Las figuras III.1y III.2 muestran los diagramas de difracción de rayos X de polvo registrados a temperatura ambiente para las composiciones $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.33, 0.4, 0.45$ y $x = 0.5, 0.55, 0.6, 0.66, 0.7, 0.8, 0.9, 1$ del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃, respectivamente. El diagrama de difracción correspondiente a la composición $x = 0$ ha sido asignado a la celda unidad de simetría ortorrómbica, grupo espacial *Pbma* (No. 57) y parámetros de celda $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 4a_c$ correspondiente a la fase P de NaNbO₃ [1].

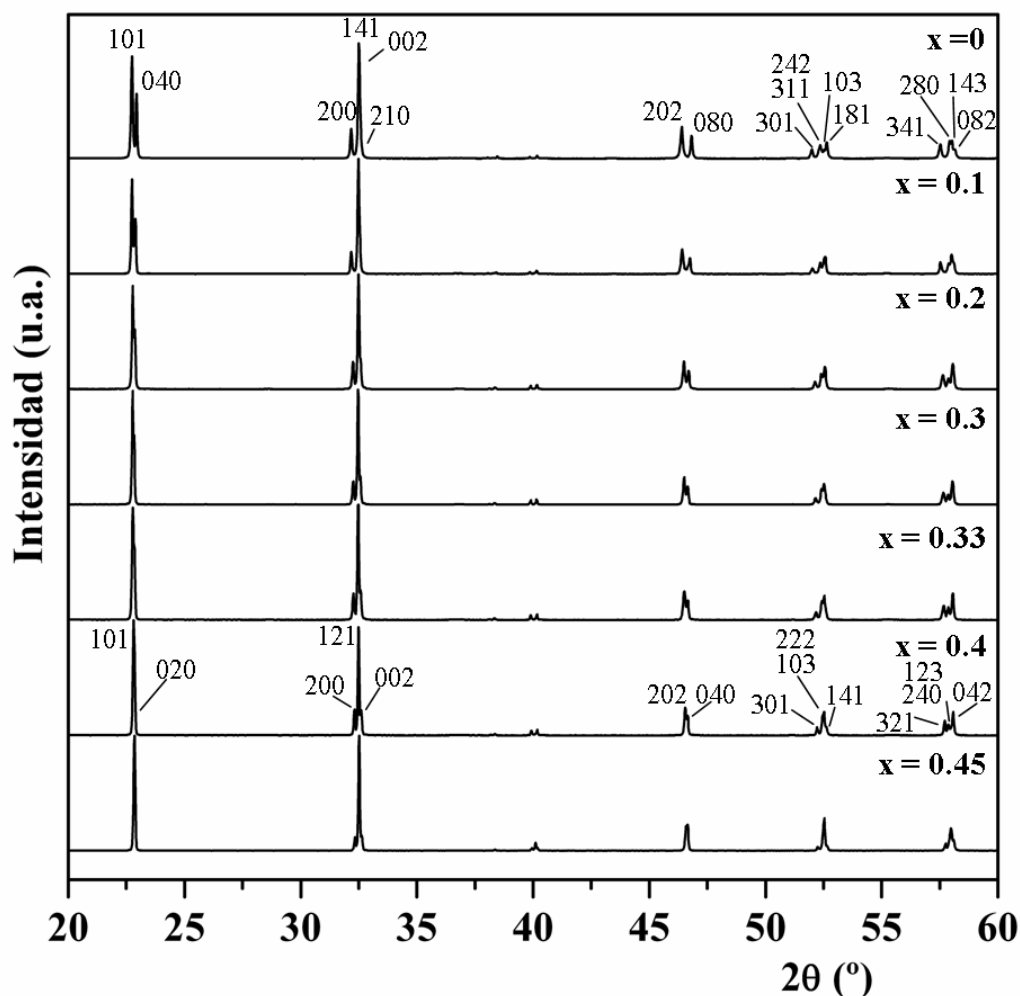


Figura III.1 Diagramas de difracción de rayos X de polvo del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ para las composiciones $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.33, 0.4$ y 0.45 . Los índices de Miller se asignan en base a la celda unidad ortorrómbica $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 4a_c$ (fase tipo P de NaNbO₃) para las composiciones $0 \leq x \leq 0.33$ y en base a la celda unidad ortorrómbica $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 2a_c$ (fase tipo Q de NaNbO₃) para las composiciones 0.4 y 0.45 . La asignación de los máximos de difracción observados en el intervalo $35-42^\circ 2\theta$ se muestra en la figura III.3.

El diagrama de difracción correspondiente a la composición $x = 1$ (figura III.2) puede asignarse a una celda unidad de simetría ortorrómbica, grupo espacial *Pcmn* (No.62) y parámetros $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 2a_c$ correspondiente a la fase R de NaTaO₃ [2].

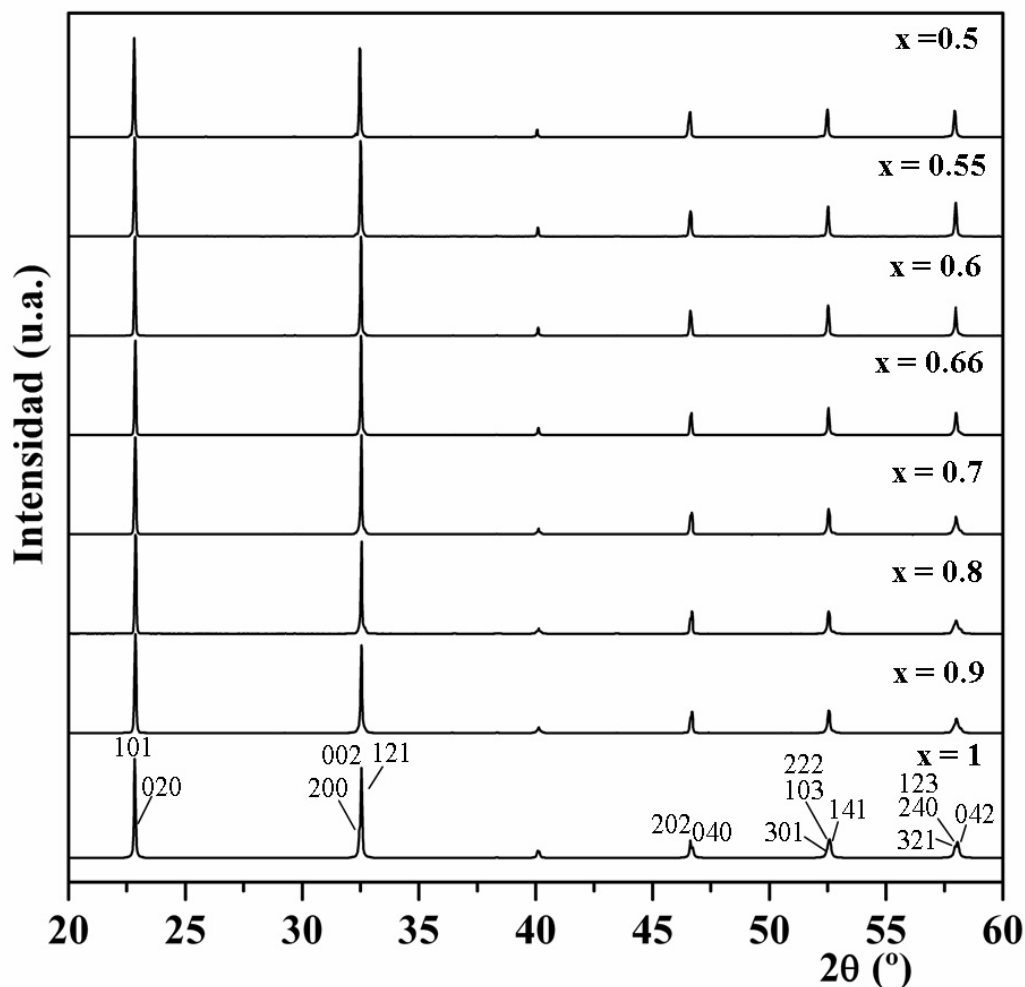


Figura III.2 Diagramas de difracción de rayos X de polvo del sistema $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ para las composiciones $x = 0.5, 0.55, 0.6, 0.66, 0.7, 0.8, 0.9$ y 1 . Los índices de Miller se asignan en base a la celda unidad ortorrómbica ($a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 2a_c$). La asignación de los máximos de difracción observados en el intervalo $35\text{-}42^\circ/2\theta$ se muestra en la figura III.3.

Para las composiciones intermedias, y en el caso concreto del intervalo $0.1 \leq x \leq 0.33$, los diagramas de difracción correspondientes pueden asignarse en base a una celda unidad isoestructural con la fase P de NaNbO_3 [1], de parámetros $\sqrt{2}a_c \times 4a_c \times \sqrt{2}a_c$ y grupo espacial de simetría $Pbma$ (fase tipo P). En estos difractogramas se observa una disminución progresiva de la intensidad relativa de las reflexiones (211), (112) y (151), características de la superestructura de orden cuatro, con respecto a NaNbO_3 a medida que aumenta el contenido de Ta en los materiales hasta que, finalmente, la presencia de estas reflexiones no se observa en el diagrama de difracción correspondiente a la composición $x = 0.4$, (figura III.3a-3e). Este

hecho indica la pérdida progresiva de la superestructura de orden cuatro a lo largo del eje *b* de la celda unidad ortorrómbica, a medida que aumenta la concentración de dopante en el intervalo de composición $0.1 \leq x \leq 0.33$. Efectivamente, los máximos de difracción de los diagramas de rayos X de las muestras con composición $x \geq 0.4$ pueden asignarse en primera aproximación a una celda unidad ortorrómbica de periodicidad $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ (figura III.3f-3o).

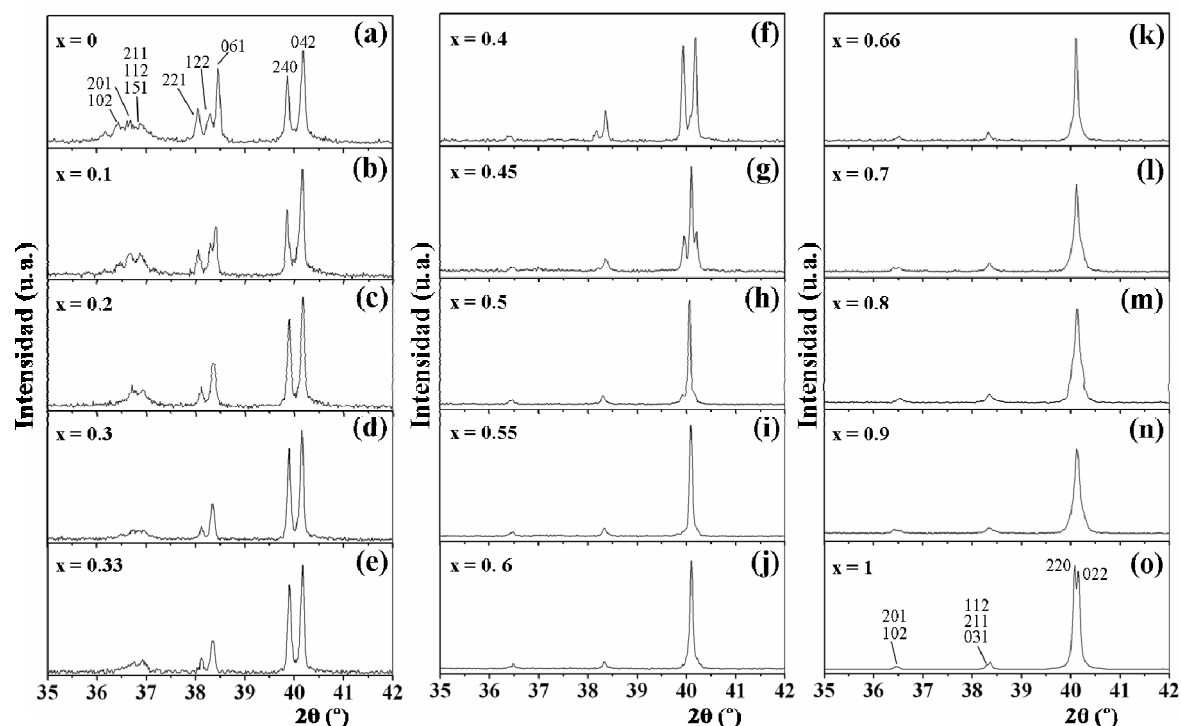


Figura III.3 Detalle de los diagramas de difracción de rayos X de polvo del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ para las composiciones $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.33, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.66, 0.7, 0.8, 0.9$ y 1 en el intervalo $35-42^\circ/2\theta$. Los índices de Miller se asignan en base a la celda unidad ortorrómbica $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 4a_c$ (fase P de NaNbO₃) para las composiciones $0 \leq x \leq 0.33$ y en base a la celda unidad ortorrómbica $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 2a_c$ para las composiciones $0.66 \leq x \leq 1$ (fase R de NaTaO₃).

El carácter ferroeléctrico a temperatura ambiente de las muestras de composición $x = 0.4$ y 0.45 (este aspecto se discutirá en detalle en el apartado III.4) permite describir su estructura mediante una celda unidad de parámetros $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$ y $b \approx 2a_c$ y grupo espacial no centrosimétrico $P2_1ma$ (No. 26), isoestructural con la fase Q de NaNbO₃ [3] (fase tipo Q). Sin embargo, en el caso de las muestras de composición $x \geq 0.5$, el comportamiento paraeléctrico

que presentan a temperatura ambiente (apartado III.4) induce a describir la estructura empleando una celda unidad de la misma métrica, esto es $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$, pero grupo espacial centrosimétrico *Pcmn* (No. 62), isoestructural a la fase R de NaTaO₃ [2] (fase tipo R).

Sin embargo, es importante señalar que el ajuste mediante el método Rietveld de los diagramas de difracción de las muestras en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$, a una celda tipo Q en el caso de las composiciones $x = 0.4$ y 0.45 o a una celda tipo R en el caso de las muestras de composición $0.5 \leq x \leq 0.6$, no permite reproducir los perfiles de difracción experimentales, sugiriendo una situación estructural más compleja en este intervalo de composición. Los parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento estructural de los datos experimentales mediante el método Rietveld se muestran en la tabla III.4.

Tabla II.4 Parámetros de red (nm) y grupo espacial obtenidos del ajuste de perfil para los materiales del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ para $0 \leq x \leq 1$

<i>Composición nominal</i>	<i>Celda</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>C</i>	<i>Grupo espacial</i>
NaNbO ₃	P	0.5568	1.5527	0.5504	<i>Pbma</i>
NaNb _{0.9} Ta _{0.1} O ₃	Tipo P	0.5563	1.5548	0.5501	<i>Pbma</i>
NaNb _{0.8} Ta _{0.2} O ₃	Tipo P	0.5551	1.5560	0.5496	<i>Pbma</i>
NaNb _{0.7} Ta _{0.3} O ₃	Tipo P	0.5546	1.5564	0.5494	<i>Pbma</i>
NaNb _{0.66} Ta _{0.33} O ₃	Tipo P	0.5546	1.5564	0.5494	<i>Pbma</i>
NaNb _{0.6} Ta _{0.4} O ₃	Tipo Q	-----	-----	-----	-----
NaNb _{0.55} Ta _{0.45} O ₃	Tipo Q	-----	-----	-----	-----
NaNb _{0.5} Ta _{0.5} O ₃	Tipo R	-----	-----	-----	-----
NaNb _{0.45} Ta _{0.55} O ₃	Tipo R	-----	-----	-----	-----
NaNb _{0.4} Ta _{0.6} O ₃	Tipo R	-----	-----	-----	-----
NaNb _{0.33} Ta _{0.66} O ₃	Tipo R	0.5516	0.7784	0.5507	<i>Pcmn</i>
NaNb _{0.3} Ta _{0.7} O ₃	Tipo R	0.5517	0.7784	0.5507	<i>Pcmn</i>
NaNb _{0.2} Ta _{0.8} O ₃	Tipo R	0.5518	0.7783	0.5506	<i>Pcmn</i>
NaNb _{0.1} Ta _{0.9} O ₃	Tipo R	0.5517	0.7779	0.5502	<i>Pcmn</i>
NaTaO ₃	R	0.5513	0.7769	0.5497	<i>Pcmn</i>

Estos hechos parecen indicar que existe una discontinuidad en la evolución de la estructura entre las dos composiciones límites del sistema NaNbO₃-NaTaO₃. El análisis de los datos estructurales obtenidos a partir del refinamiento estructural de los diagramas de difracción de los materiales de composición $0 \leq x \leq 0.33$ y $0.66 \leq x \leq 1$ muestra una variación progresiva de

la estructura a medida que varía el contenido en Ta en ambos intervalos de composición. Como puede observarse en la figura III.4a, los parámetros calculados de la celda pseudocúbica varían gradualmente a medida que aumenta el contenido en dopante. De igual manera, el grado de distorsión ortorrómbica, expresada como $\frac{2 \times (a - c)}{a + c}$, disminuye en el caso del intervalo $0 \leq x \leq 0.33$ y aumenta para las muestras en el margen de composición $0.66 \leq x \leq 1$ de manera prácticamente lineal a medida que aumenta la concentración de Ta (figura III.4b). Ambos hechos indican que la sustitución progresiva de Nb por Ta en el sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ da lugar a una variación gradual de la estructura, con la excepción de la discontinuidad estructural que parece ocurrir en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$.

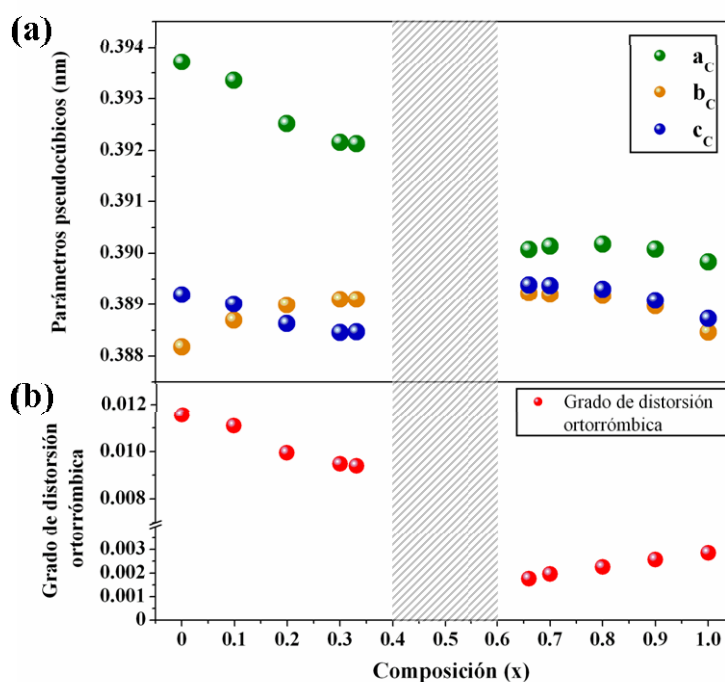


Figura III.4 (a) Variación de los parámetros de celda pseudocúbicos y **(b)** variación del grado de distorsión ortorrómbica en función de la composición para las muestras de la disolución sólida NaNb_{1-x}Ta_xO₃ ($0 \leq x \leq 1$).

A la vista de los resultados expuestos, se efectuó la caracterización de todos los materiales mediante difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y microscopia electrónica de

transmisión de alta resolución (HRTEM) prestando especial atención al intervalo $0.4 \leq x \leq 0.6$.

En el caso de las muestras de composición $0 \leq x \leq 0.33$, la caracterización mediante SAED y HRTEM indica una gran homogeneidad microestructural para este intervalo. En la figura III.5a se muestra el diagrama SAED correspondiente a un cristal de composición nominal NaNb_{0.8}Ta_{0.2}O₃ a lo largo del eje de zona [010]. En el diagrama se observa, junto a los máximos de difracción más intensos correspondientes a la celda básica perovskita, la presencia de máximos de menor intensidad en posiciones $(h/2 \ 0 \ k/2)$ que indican la formación de una celda ortorrómbica con parámetros $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, donde las reflexiones prohibidas $h00$, $h = 2n+1$ y $0k0$, $k = 2n+1$ aparecen por difracción múltiple. Manteniendo la orientación del cristal pero registrando el diagrama de difracción en zonas diferentes, se pone de manifiesto la complejidad microestructural de los cristales. La figura III.5b corresponde a un diagrama de difracción que puede asignarse a la proyección de la celda recíproca a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$. La presencia de máximos de difracción en las posiciones $(h \ k/4 \ l)$ indica la formación de una celda unidad con parámetro $b \approx 4a_c$. Esta información sugiere que el cristal contiene dominios estructurales perpendiculares entre sí correspondientes a una fase tipo P ($\sqrt{2}a_c \times 4a_c \times \sqrt{2}a_c$).

Junto a estos dos tipos de zonas, los cristales presentan áreas que muestran un tercer tipo de diagrama SAED como se observa en la figura III.5c. La existencia de máximos de difracción doblando la dirección recíproca [010] indica la presencia de un parámetro $b \approx 2a_c$, con lo que el diagrama puede asignarse al eje de zona $[10\bar{1}]$ de una fase tipo Q. Puesto que la proyección [010] de las celdas recíprocas correspondientes a ambas fases es equivalente, puede asumirse que los cristales de NaNb_{1-x}Ta_xO₃ en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.33$, están constituidos por el intercrecimiento de dominios estructurales, orientados en las tres

direcciones del espacio de una fase tipo P ($\sqrt{2}a_c \times 4a_c \times \sqrt{2}a_c$) y una fase tipo Q ($\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$).

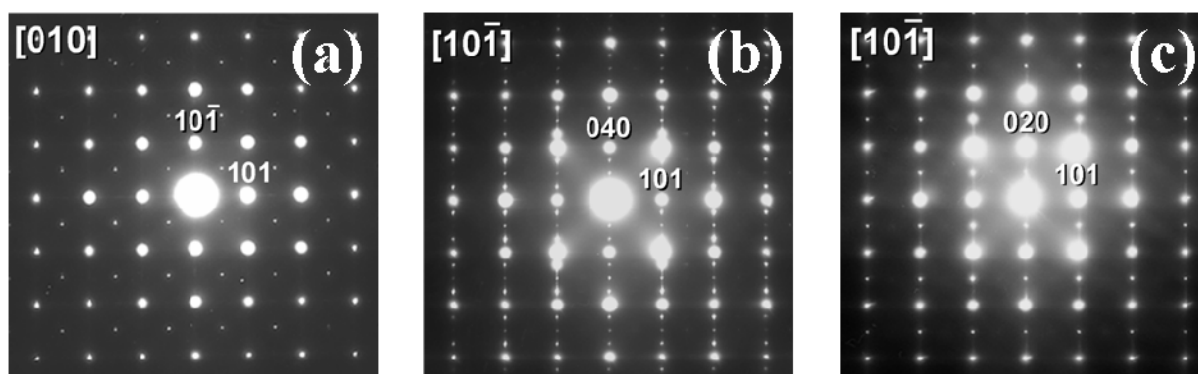


Figura III.5 Diagramas SAED de un cristal de NaNb_{0.8}Ta_{0.2}O₃ correspondientes a: (a) y (b) Regiones del cristal de fase tipo P en los ejes de zona [010] y [10 $\bar{1}$], respectivamente; (c) eje de zona [10 $\bar{1}$] de una región del cristal de fase tipo Q.

La micrografía de bajos aumentos correspondiente a un cristal de la composición nominal NaNb_{0.8}Ta_{0.2}O₃ (figura III.6a) a lo largo del eje de zona [010] pone de manifiesto la compleja microestructura observada en el estudio mediante SAED. Las micrografías HRTEM correspondientes a cada una de las diferentes zonas A, B y C se muestran en las figuras III.6b, 6c y 6d, respectivamente. La periodicidad de 0.79 nm a lo largo de la dirección (010) se observa claramente en la figura III.6b, confirmando la formación de dominios estructurales de fase tipo Q en la zona A. En la figura III.6c, la distancia característica de 1.55 nm a lo largo de la dirección (010) indica la presencia de la superestructura de orden cuatro a lo largo de la dirección [010] correspondiente a la fase tipo P en la zona B. Por último, en la figura III.6d pueden identificarse fácilmente las distancias de 0.55 nm que confirman la presencia de un tercer tipo de dominio estructural en la zona C. Este dominio estructural corresponde a la proyección [010] común en ambas fases, P y Q.

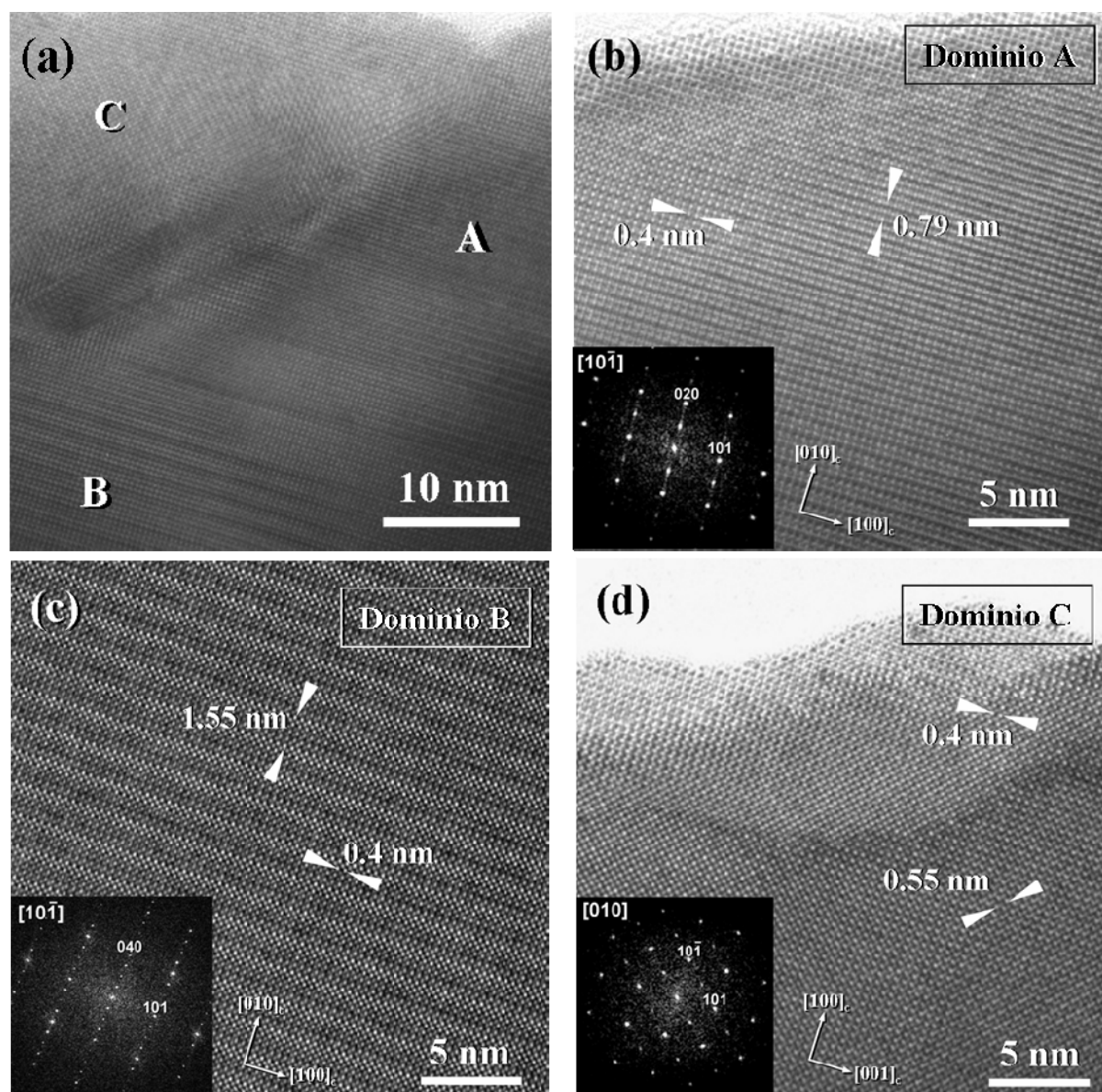


Figura III.6 (a) Micrografía de bajos aumentos correspondiente a un cristal de NaNb_{0.8}Ta_{0.2}O₃. Pueden identificarse tres dominios estructurales señalados como A, B y C. Se muestran las micrografías HRTEM correspondientes a cada tipo de dominio (b) dominio A, correspondiente a la fase tipo Q orientado a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$; (c) dominio B, correspondiente a la fase tipo P orientado a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$; (d) dominio C, correspondiente al eje de zona $[010]$ común a ambas fases. Se incluyen las correspondientes transformadas de Fourier en cada caso. Se señalan las direcciones principales de la celda unidad perovskita cúbica.

Por tanto, los cristales del óxido NaNb_{0.2}Ta_{0.8}O₃ parecen estar constituidos por dominios estructurales intercrecidos de fase tipo P y tipo Q orientados a lo largo de las tres direcciones

del espacio. Además, es importante señalar que no se encuentra desviación de la composición nominal en los distintos dominios estructurales observados.

La observación sistemática de los cristales de las diferentes muestras en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.33$ revela que las diferencias microestructurales entre los distintos materiales residen únicamente en la proporción relativa de dominios estructurales de fase tipo P y fase tipo Q que los constituyen. En este sentido, se observa que la concentración de dominios tipo Q aumenta gradualmente al aumentar la concentración de Ta a expensas de la disminución de la concentración de dominios estructurales de fase tipo P. Podemos afirmar, entonces, que el estudio realizado mediante microscopía electrónica de transmisión indica que en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.33$ tiene lugar la pérdida de la superestructura de orden cuatro y la estabilización progresiva de la fase tipo Q.

El estudio microestructural realizado para concentraciones crecientes de Ta muestra que, en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 1$, los cristales están constituidos exclusivamente por dominios estructurales de una fase con métrica $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$. Esta homogeneidad microestructural parece estar en desacuerdo con la aparente discontinuidad estructural observada por difracción de rayos X de polvo en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$. En el caso de las muestras de mayor contenido en Ta, la caracterización sistemática realizada en los materiales para $0.66 \leq x \leq 1$ por microscopía electrónica de transmisión está de acuerdo con la celda unidad de simetría ortorrómbica $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ (*Pcmn*), propuesta a partir de los datos de difracción de rayos X.

La figura III.7a corresponde al diagrama SAED de un cristal de NaNb_{0.2}Ta_{0.8}O₃ orientado a lo largo del eje de zona [010]. En el diagrama, además de las reflexiones características de la proyección recíproca [010], se observan máximos de difracción extra (señalados por flechas) doblando las direcciones recíprocas [101] y [10 $\bar{1}$]. Este hecho puede explicarse si se considera la presencia simultánea en el cristal de dominios perpendiculares orientados en las

proyecciones $[10\bar{1}]$ y $[101]$. De esta forma, el diagrama de difracción puede interpretarse como la superposición de las proyecciones $[010]$, $[10\bar{1}]$ y $[101]$ de la red recíproca de una celda unidad $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ donde la presencia de las reflexiones (100) y equivalentes se debe a difracción múltiple. Esta interpretación se confirma al observar la correspondiente imagen de alta resolución mostrada en la figura III.7b donde las distancias de 0.79 y 0.55 nm se identifican claramente indicando que los cristales están formados por dominios estructurales de la fase de periodicidad $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ orientados en las tres direcciones del espacio.

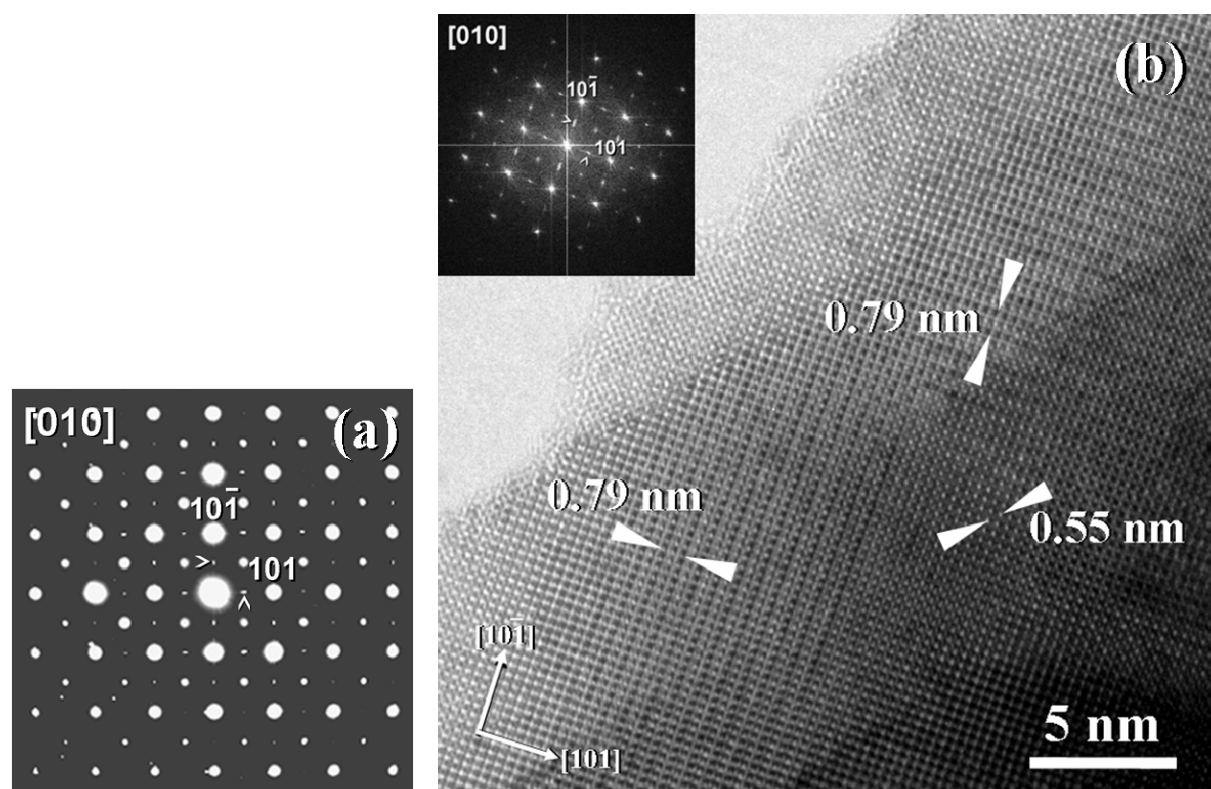


Figura III.7 (a) Diagrama SAED de un cristal del material NaNb_{0.2}Ta_{0.8}O₃ orientado según el eje de zona $[010]$. **(b)** Micrografía HRTEM correspondiente. Se observa la coexistencia de dominios estructurales orientados en las tres direcciones del espacio. Se incluye la correspondiente transformada de Fourier. Los índices de Miller corresponden a una celda de parámetros $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ (*Pcmn*)

El estudio microestructural sistemático efectuado para las muestras del intervalo $0.4 \leq x \leq 0.6$ no revela cambios significativos en estos materiales, observándose nuevamente la presencia de dominios tridimensionales de métrica $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ orientados en las tres direcciones del

espacio. Es importante recordar en este punto que, como en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.33$, el microanálisis XEDS efectuado en las diferentes zonas de los cristales para $0.4 \leq x \leq 1$, indica que la composición química es homogénea y está siempre de acuerdo con la correspondiente composición nominal.

Parece, entonces, que la caracterización de los materiales de la serie NaNb_{1-x}Ta_xO₃ mediante microscopia electrónica de transmisión no revela discontinuidad estructural alguna en todo el margen de composición. El análisis microestructural muestra que los cristales en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.33$ están constituidos por dominios estructurales de una fase tipo Q y una fase tipo P y que los dominios de esta última desaparecen progresivamente hasta hacerlo totalmente para $x = 0.4$, composición a partir de la cual sólo se observa en los cristales dominios de una fase con métrica $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$. Sin embargo, el análisis de los diagramas de difracción de rayos X permite asignar los difractogramas a una celda unidad tipo R sólo en el caso del intervalo $0.66 \leq x \leq 1$, no siendo posible en el margen de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$. El conjunto de resultados puede sugerir, entonces, que los diagramas de rayos X de polvo de los materiales de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$ a temperatura ambiente, podrían interpretarse considerando la coexistencia de dos fases diferentes con la misma composición química, aunque, como se deduce a partir de la información obtenida mediante microscopia electrónica de transmisión y difracción de rayos X, ambas fases deben presentar una celda unidad de métrica $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$. Por tanto, es posible considerar que la transición entre la fase tipo Q observada como fase mayoritaria en la composición $x = 0.33$ y la fase tipo R observada para la composición $x = 0.66$ podría producirse a través de la coexistencia de ambas en el margen de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$. A la vista de los resultados obtenidos es posible proponer de forma esquemática el diagrama de fases para el sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ como el que se muestra en la figura III.8.

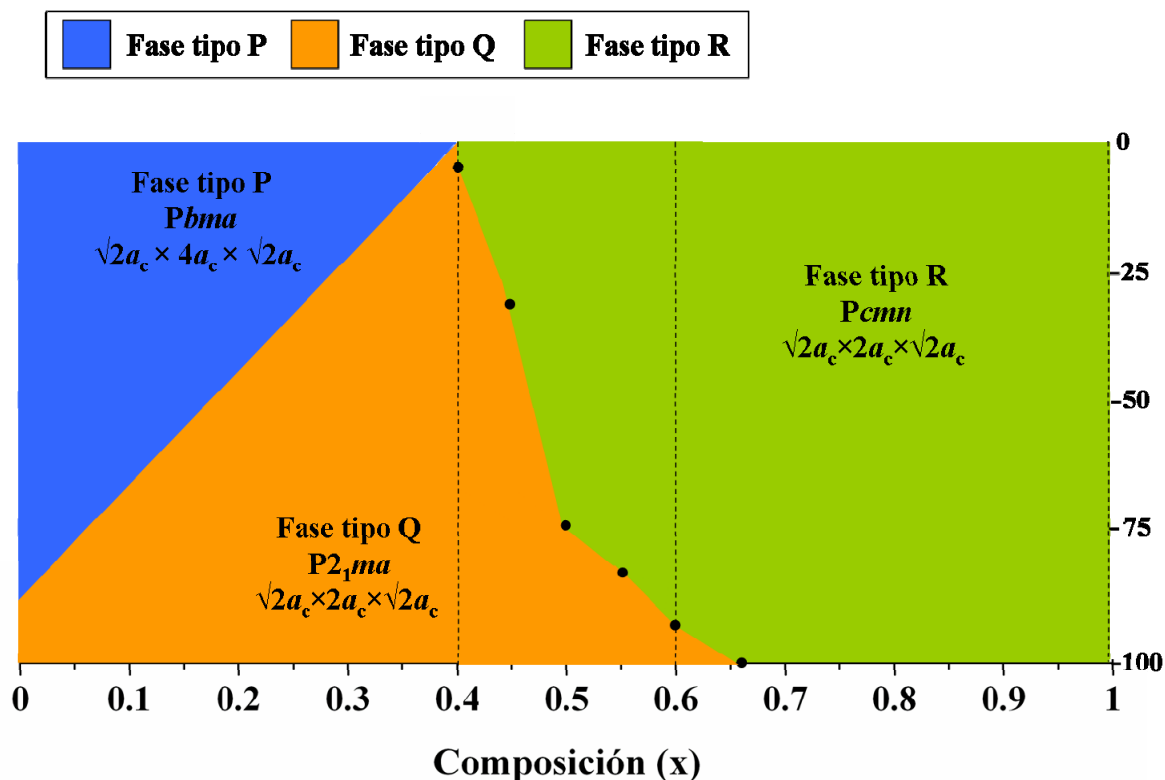


Figura III.8 Diagrama de fases esquemático a temperatura ambiente del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃. La proporción relativa fase tipo P-tipo Q en el intervalo de composición $0 \leq x < 0.4$ es orientativa. La proporción relativa fase tipo Q-tipo R en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$ se ha determinado a partir de los datos obtenidos del refinamiento estructural de los rayos X de polvo.

La figura III.9 muestra, a modo de ejemplo, el refinamiento mediante el método Rietveld del diagrama de difracción de rayos X recogido a temperatura ambiente para el material de composición $x = 0.45$. El ajuste permite observar que los máximos de difracción que no pudieron ser inicialmente asignados a una única celda tipo Q (figuras III.9b y 9c), coinciden perfectamente con los máximos de la nueva fase tipo R, confirmando la coexistencia de ambas fases (figuras III.9d y 9e). El mismo comportamiento se observa para el resto de las composiciones del intervalo $0.4 \leq x \leq 0.6$. Los parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento estructural mediante el método Rietveld de los diagramas de difracción de rayos X y la proporción relativa de ambas fases se recogen en la tabla III.5.

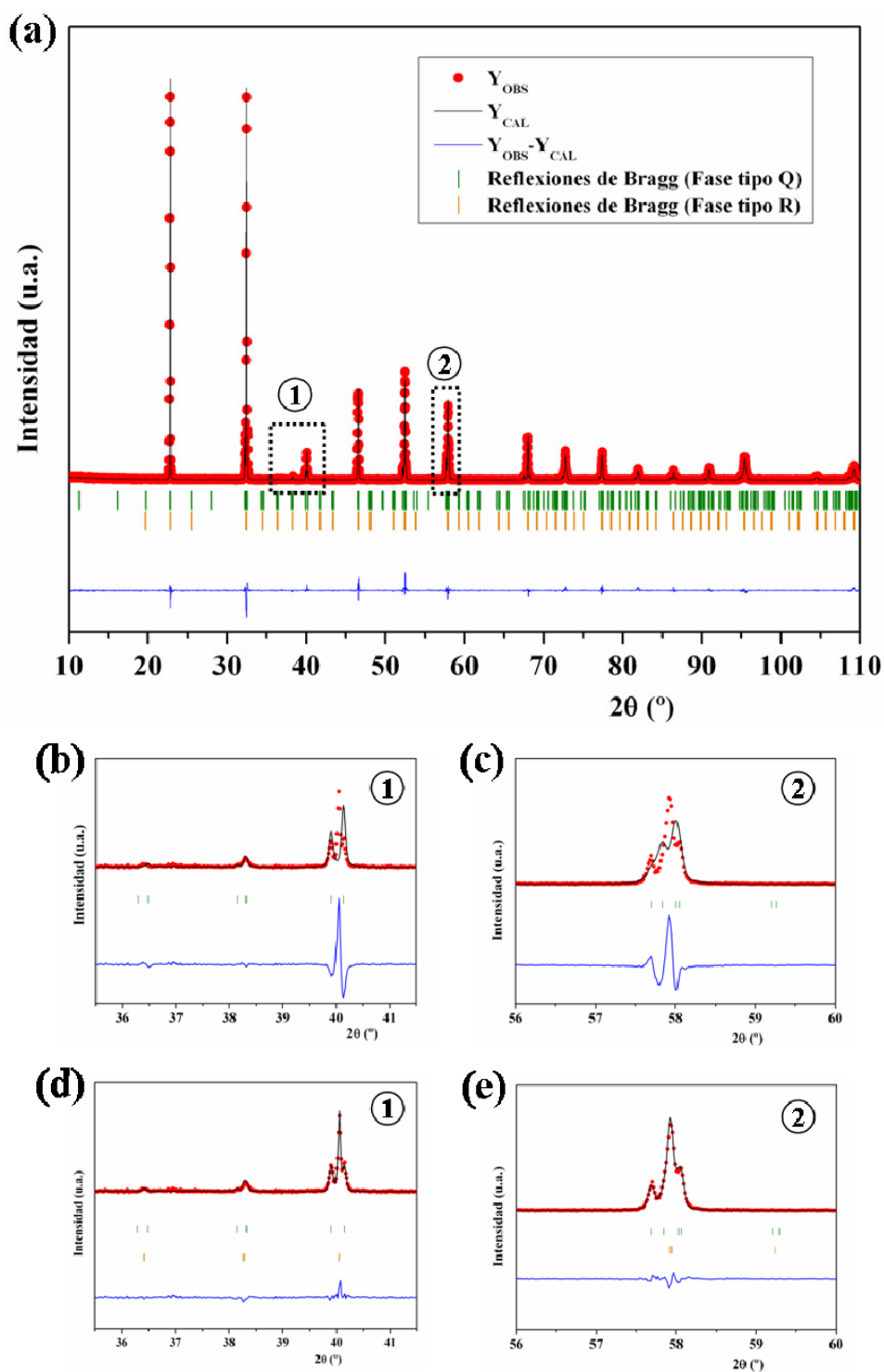


Figura II.9 (a) Diagrama de difracción de rayos X correspondientes al óxido NaNb_{0.55}Ta_{0.45}O₃ recogido a temperatura ambiente. (b) y (c) Ampliaciones de las zonas ① y ② mostrando el ajuste Rietveld a una única celda unidad tipo Q, $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ (grupo espacial $P2_1ma$). (d) y (e) Ampliaciones de las zonas ① y ② mostrando el ajuste Rietveld a dos fases, tipo Q y tipo R, grupo espacial $P2_1ma$ y $Pcmm$, respectivamente.

Es importante destacar que, a partir de la información estructural obtenida del refinamiento mediante el método Rietveld, se observa que la concentración relativa de fase tipo R aumenta progresivamente a expensas de la disminución de la concentración de fase tipo Q a medida que aumenta el contenido en Ta de las muestras (tabla III.5). Este hecho puede comprobarse en la figura III.10 donde la intensidad relativa de las reflexiones (022) y (220), así como las reflexiones (240), (042) y (123) correspondientes a la fase tipo R (marcadas con asterisco), aumentan a medida que aumenta la concentración de dopante mientras que se observa la disminución de la intensidad de aquellas reflexiones correspondientes a la fase tipo Q.

Tabla III.5 Parámetros de red (nm) y porcentaje relativo de las fases tipo Q y tipo R obtenidos a partir de refinamiento Rietveld de las muestras del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ para $0.4 \leq x \leq 0.6$

Composición Nominal	Fase tipo Q			Fase tipo R			Porcentaje	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>tipo Q</i>	<i>tipo R</i>
NaNb _{0.6} Ta _{0.4} O ₃	0.5542	0.7786	0.5493	0.5513	0.7787	0.5508	95.34	4.66
NaNb _{0.55} Ta _{0.45} O ₃	0.5541	0.7786	0.5493	0.5513	0.7787	0.5511	68.78	31.22
NaNb _{0.5} Ta _{0.5} O ₃	0.5541	0.7784	0.5493	0.5511	0.7786	0.5511	25.91	74.09
NaNb _{0.45} Ta _{0.55} O ₃	0.5541	0.7781	0.5492	0.5511	0.7786	0.5510	17.06	82.94
NaNb _{0.4} Ta _{0.6} O ₃	0.5541	0.7781	0.5492	0.5511	0.7786	0.5510	7.72	92.28

En la figura III.11a se representan los parámetros de red pseudocúbicos calculados para las distintas muestras del intervalo $0.4 \leq x \leq 0.6$ correspondientes a ambas fases, tipo Q y tipo R. Como puede observarse, la diferencia entre los parámetros *a* y *c* indica que el grado de distorsión ortorrómbica es mayor para la fase tipo Q que para la fase tipo R en todo el margen de composición (figura III.11b). Se observa, además, que los parámetros correspondientes a la celda unidad tipo R presentan valores muy próximos indicando que el grado de distorsión ortorrómbica para esta fase es prácticamente nulo. Este hecho permite considerar que dicha fase pueda describirse mediante una celda unidad de simetría tetragonal y grupo espacial *I4/mcm* (No. 140).

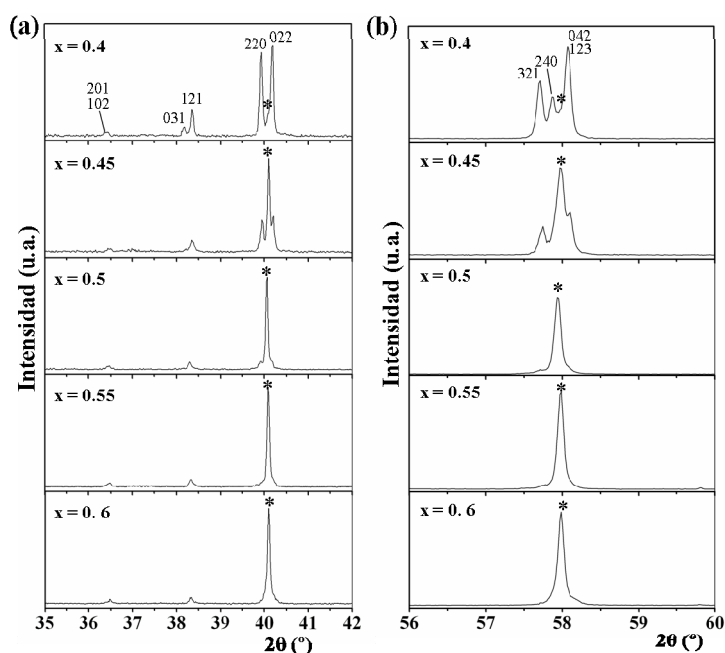


Figura III.10 Detalles del diagrama de rayos X de polvo del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ en el margen de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$ en los intervalos angulares **(a)** 35-42°/2θ y **(b)** 56-60°/2θ. Los índices de Miller se asignan en base a una celda unidad tipo Q, $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ (G. E. P2₁ma). El asterisco señala las reflexiones **(a)** (022) y (220) y **(b)** (240), (042) y (123) correspondientes a una celda unidad tipo R.

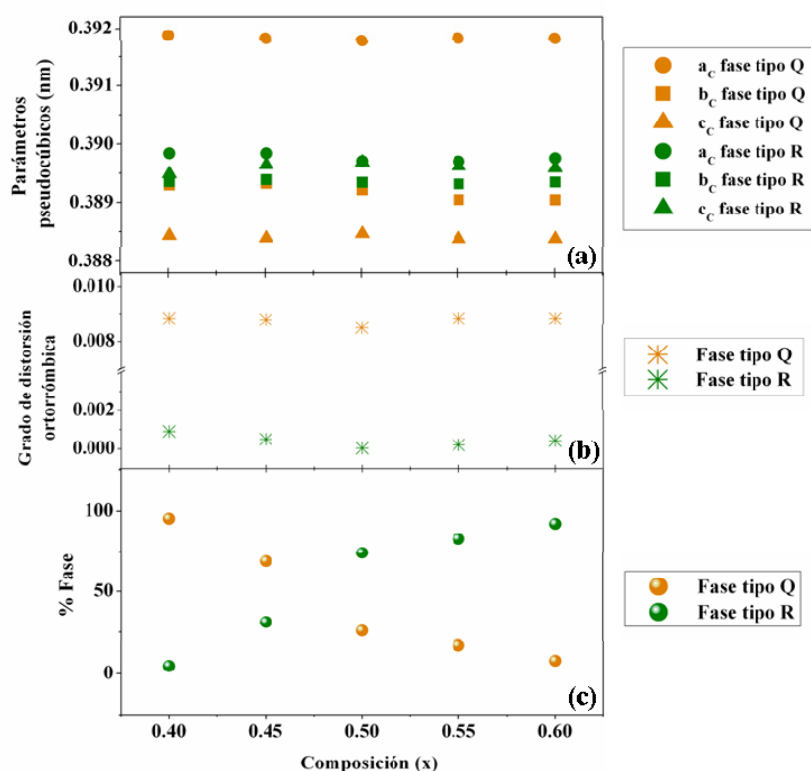


Figura III.11 Variación en función de la composición de **(a)** los parámetros de celda pseudocúbicos, **(b)** del grado de distorsión ortorrómbica y **(c)** del porcentaje relativo de las fases tipo Q y tipo R para las muestras del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ ($0.4 \leq x \leq 0.6$).

Sin embargo, la presencia de las reflexiones (102) y (201) en torno a 36.5° /2θ, prohibidas en el grupo espacial de simetría tetragonal, confirma que es la celda unidad tipo R de simetría ortorrómbica (grupo espacial *Pcmn*) la que mejor describe la estructura de la fase menos distorsionada en las muestras en el intervalo $0.4 \leq x \leq 0.6$. Estos máximos de difracción se observan claramente para el material de composición $x = 0.45$.

La figura III.12 muestra en detalle el difractograma de rayos X para esta composición en el intervalo angular 35.5-41.5°/2θ.

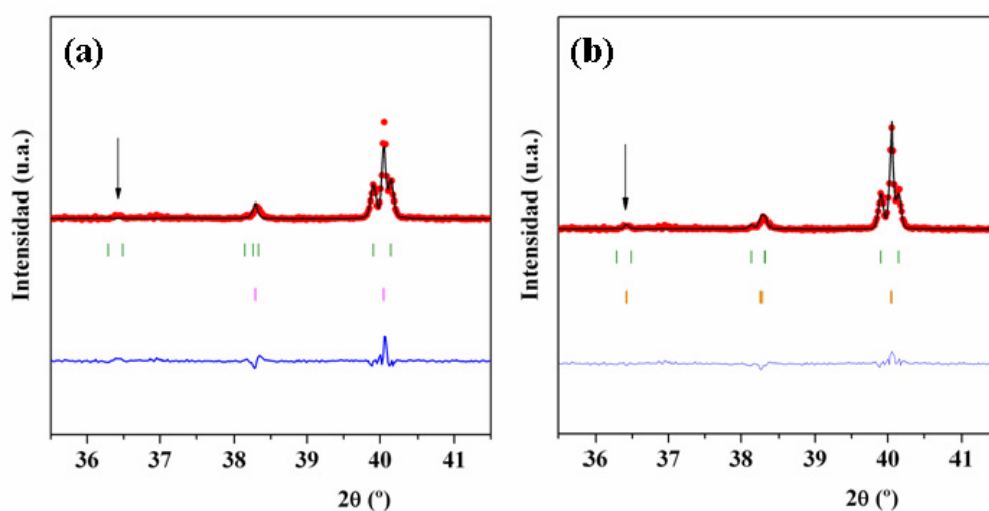


Figura III.12 Detalle del ajuste del diagrama de rayos X mediante el método Rietveld de la muestra de composición nominal NaNb_{0.55}Ta_{0.45}O₃ **(a)** a una celda unidad tipo Q (verde) y una celda de simetría tetragonal y grupo espacial *I4/mcm* (rosa) y **(b)** a una celda unidad tipo Q (verde) y una celda tipo R (naranja).

Por tanto, en el sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ en el margen de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$ tiene lugar una evolución estructural gradual a través del intercrecimiento de dos fases, una tipo Q y una tipo R, en proporción variable en función del grado de concentración de dopante (tabla III.5).

La fase tipo R se estabiliza como única fase a temperatura ambiente a partir de la composición $x = 0.66$ (figura III.8).

En este punto, es importante destacar que en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$, el estudio microestructural realizado mediante microscopia electrónica de transmisión ha permitido observar la presencia de defectos extensos caracterizados por la ruptura del orden a largo alcance de la métrica $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$.

La figura III.13a muestra la imagen HRTEM de un cristal de NaNb_{0.4}Ta_{0.6}O₃ orientado a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$. En la imagen se observan las distancias características de 0.79 nm que indican la formación de la superestructura de orden dos a lo largo del eje *b* de la celda unidad ortorrómbica. Sin embargo, el orden a largo alcance se interrumpe a lo largo de la dirección $[101]$ debido a la presencia de defectos estructurales con la apariencia de fronteras de antifase. En este caso, la frontera de antifase consiste en una traslación a lo largo de la dirección $[010]$ cuya magnitud es la mitad del parámetro *b* de la celda unidad (figura III.13b). La formación de estas fronteras de antifase ocurre cada 3 ó 4 celdas unidad de manera recurrente en los cristales dando lugar a una disposición casi periódica a lo largo de la dirección $[010]$. Como consecuencia, el diagrama SAED correspondiente (figura III.13c) muestra el desdoblamiento a lo largo de la dirección recíproca $[101]$ de los máximos de difracción de la superestructura de orden dos (señalada por flechas). Además, se produce un alargamiento de los máximos de difracción a lo largo de la misma dirección dado que la disposición de las fronteras de antifase no se produce de manera ordenada en los cristales.

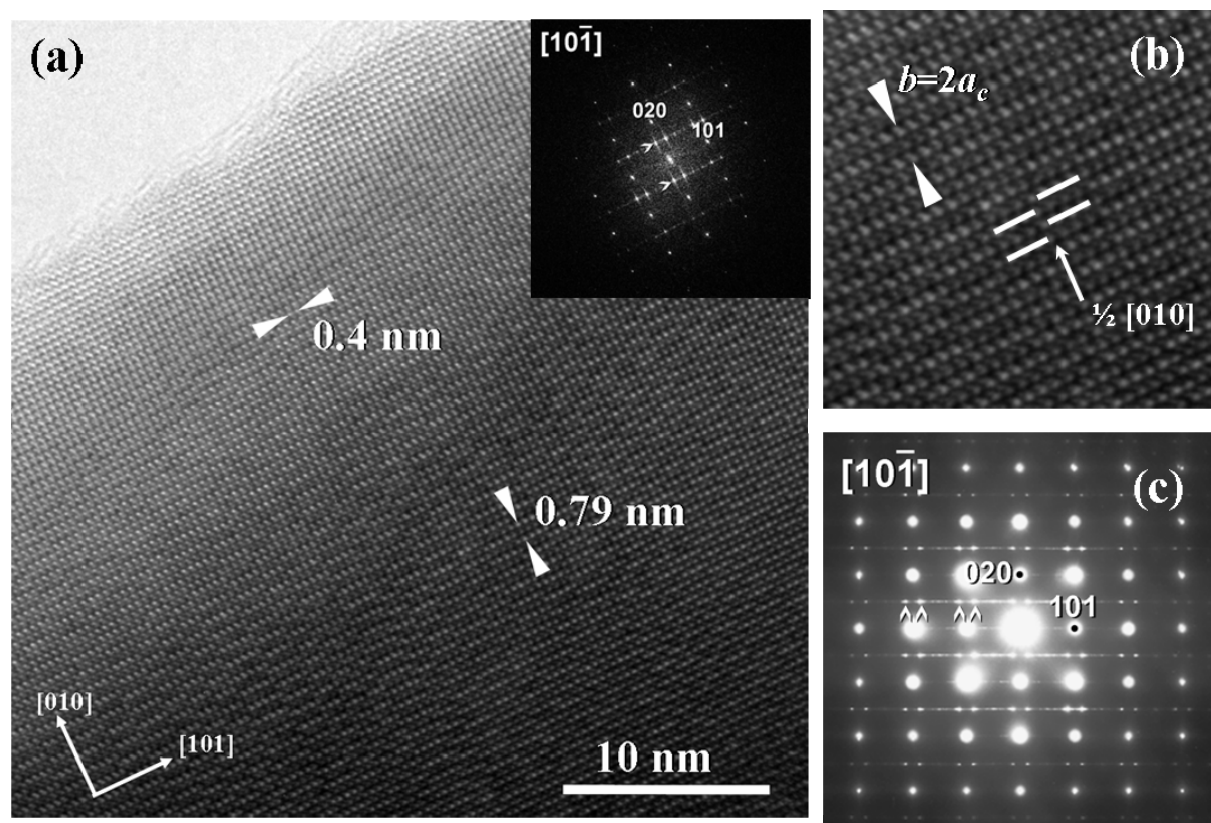


Figura III.13 (a) Micrografía de alta resolución obtenida para un cristal del material $\text{NaNb}_{0.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_3$ a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$. Se incluye la correspondiente Transformada de Fourier. (b) Detalle ampliado de la imagen en (a). Se observa la formación de fronteras de antifase recurrentes paralelas a la dirección $[010]$. (c) Diagrama SAED correspondiente. Las flechas indican el desdoblamiento de los máximos de difracción de la superestructura de orden dos.

En la figura 14a se muestra el diagrama SAED correspondiente a un cristal de composición $\text{NaNb}_{0.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_3$ orientado a lo largo del eje de zona $[010]$. Se observa claramente alargamiento de los máximos de difracción a lo largo de la dirección recíproca $[101]$, lo que indica la presencia de desorden estructural a lo largo de dicha dirección.

La figura III.14b muestra la correspondiente imagen de alta resolución. Pueden identificarse fácilmente espaciados interplanares de 0.55 nm a lo largo de las direcciones $[100]$ y $[001]$ de la celda unidad $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$. El contraste de la imagen muestra, además, una alternancia regular de bloques claros y oscuros a lo largo de la dirección $[101]$. No existe discontinuidad en la frontera entre los diferentes bloques, observándose únicamente una variación en la

intensidad relativa del contraste producido por las columnas de átomos. Es importante señalar que la métrica de la celda unidad en esta proyección concuerda con la descrita para la proyección $[10\bar{1}]$ observándose, nuevamente, que los defectos estructurales ocurren a lo largo de la dirección $[101]$. Ambos hechos, unido a la interpretación que hemos dado al origen de estos defectos estructurales y que se expondrá más adelante, permiten asumir que los contrastes claro y oscuro corresponden a las fronteras de antifase descritas anteriormente, observadas, en este caso, en la proyección $[010]$. En la transformada de Fourier correspondiente a la porción de cristal mostrada en la imagen (incluida en la figura III.14a), se observan máximos de difracción discretos a lo largo de la dirección recíproca $[101]$ poniendo de manifiesto la tendencia a la disposición ordenada de las fronteras de antifase a lo largo de dicha dirección.

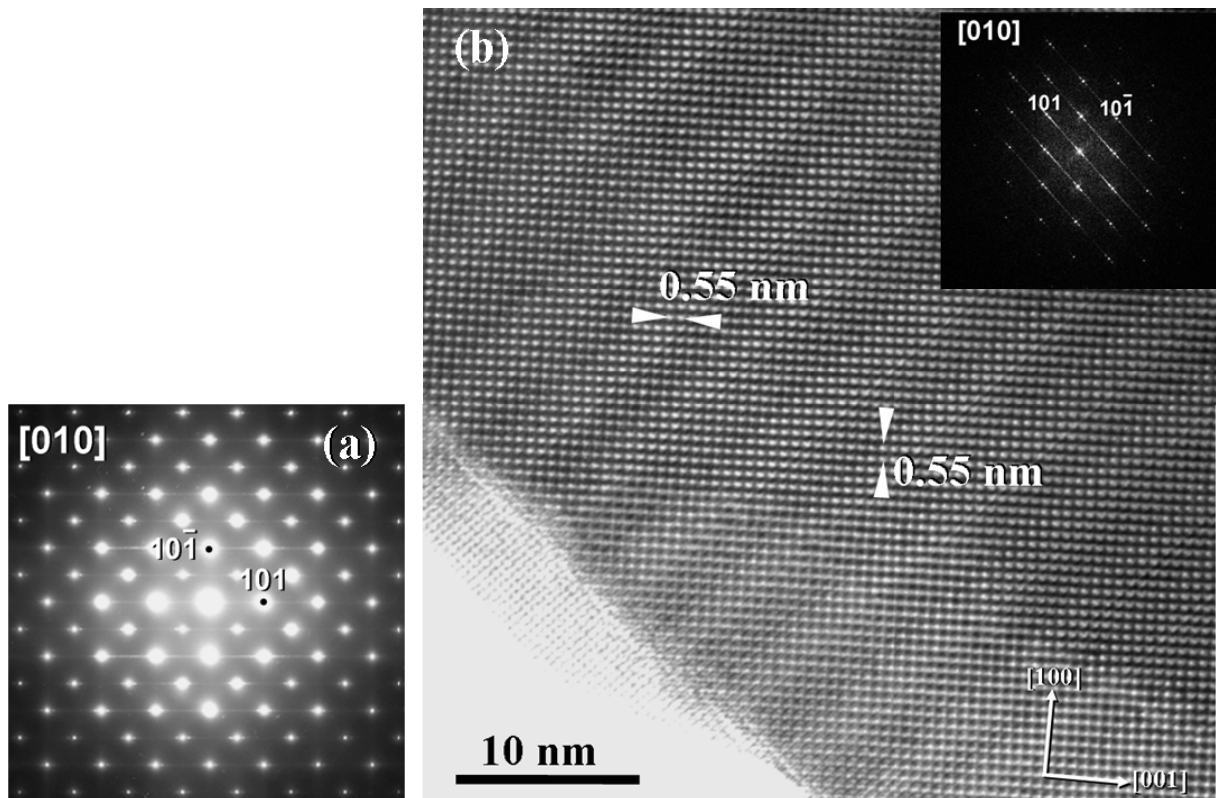


Figura III.14 (a) Diagrama SAED correspondiente a un cristal del material NaNb_{0.4}Ta_{0.6}O₃ a lo largo del eje de zona $[010]$. (b) Micrografía de alta resolución correspondiente. Se incluye la transformada de Fourier en la imagen.

La presencia de estos defectos estructurales extensos se observa en todos los cristales estudiados para cada una de las composiciones del intervalo $0.4 \leq x \leq 0.6$. El hecho de que los defectos extensos se observen en las muestras con composiciones cercanas a la relación Nb:Ta = 1 ($0.4 \leq x \leq 0.6$) nos ha llevado a considerar la posibilidad de que dichos defectos se formen como consecuencia de una cierta distribución ordenada de Nb y Ta asociada a una relación atómica Nb:Ta concreta. Los defectos estructurales extensos en materiales con estructura tipo perovskita, han sido ampliamente estudiados y, de forma particular, la formación de fronteras de antifase en perovskitas se ha asociado frecuentemente a situaciones de orden a corto alcance como consecuencia de variaciones locales en la composición química de los cristales. Por tanto, no es ilógico pensar que, asociada a los efectos microestructurales observados en estas muestras, tenga lugar una cierta distribución ordenada de los cationes Nb⁵⁺ y Ta⁵⁺. El microanálisis realizado en los cristales mediante dispersión de energía de rayos X en áreas de hasta 2 nm no permitió, sin embargo, observar diferencias composicionales significativas entre las zonas de los cristales donde los defectos están presentes y aquellas donde no lo están, observándose que la composición química en ambos casos está de acuerdo con la correspondiente composición nominal.

En este sentido, y con el objetivo de determinar una posible distribución preferente de los cationes Nb⁵⁺ y Ta⁵⁺, se llevó a cabo la caracterización estructural de las muestras del sistema en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$ mediante microscopía electrónica de transmisión en modo barrido (STEM, *Scanning Transmission Electron Microscopy*), empleando un detector circular de campo oscuro de alto ángulo, HAADF (*High Angle Annular Dark Field*) (ver Anexo A). Mediante esta técnica se obtienen imágenes incoherentes en las que no hay contribución de la fase y la intensidad de las columnas de átomos aumenta proporcionalmente al cuadrado del número atómico del elemento, por lo que contienen valiosa información analítica. Las imágenes obtenidas mediante esta técnica, denominadas imágenes de contraste

Z (del término inglés *Z-contrast image*), se procesaron para reducir el ruido y los artefactos generados en el proceso de barrido [4].

La micrografía de alta resolución (HRTEM) y la correspondiente micrografía de alta resolución en modo barrido (HRSTEM) obtenida en condiciones de contraste Z de un cristal de composición nominal NaNb_{0.55}Ta_{0.45}O₃ orientado en la proyección [10 $\bar{1}$], se muestran en las figuras III.15a y 15b, respectivamente. En ambas micrografías es posible identificar la presencia de las fronteras de antifase, así como la alternancia en el contraste de los planos consecutivos (010) debida a la formación de la superestructura de orden dos a lo largo del eje *b* de la celda ortorrómbica. El hecho de que se observe esta alternancia en la imagen de contraste Z, indica que se produce una distribución preferencial del elemento más pesado, en este caso Ta, en los planos (010) que se observan más claros como consecuencia de su mayor intensidad. Efectivamente, como puede observarse en el perfil de intensidades recogido a lo largo de la dirección [010] de la imagen de contraste Z, incluido en la figura III.15b, la alternancia en la intensidad del contraste en los planos (010) consecutivos indica una distribución preferencial de los cationes en las posiciones B del esqueleto perovskita, donde los planos más intensos tienen mayor contenido en Ta y alternan ordenadamente con planos de menor intensidad y, por tanto, más ricos en Nb, a lo largo de la dirección [010].

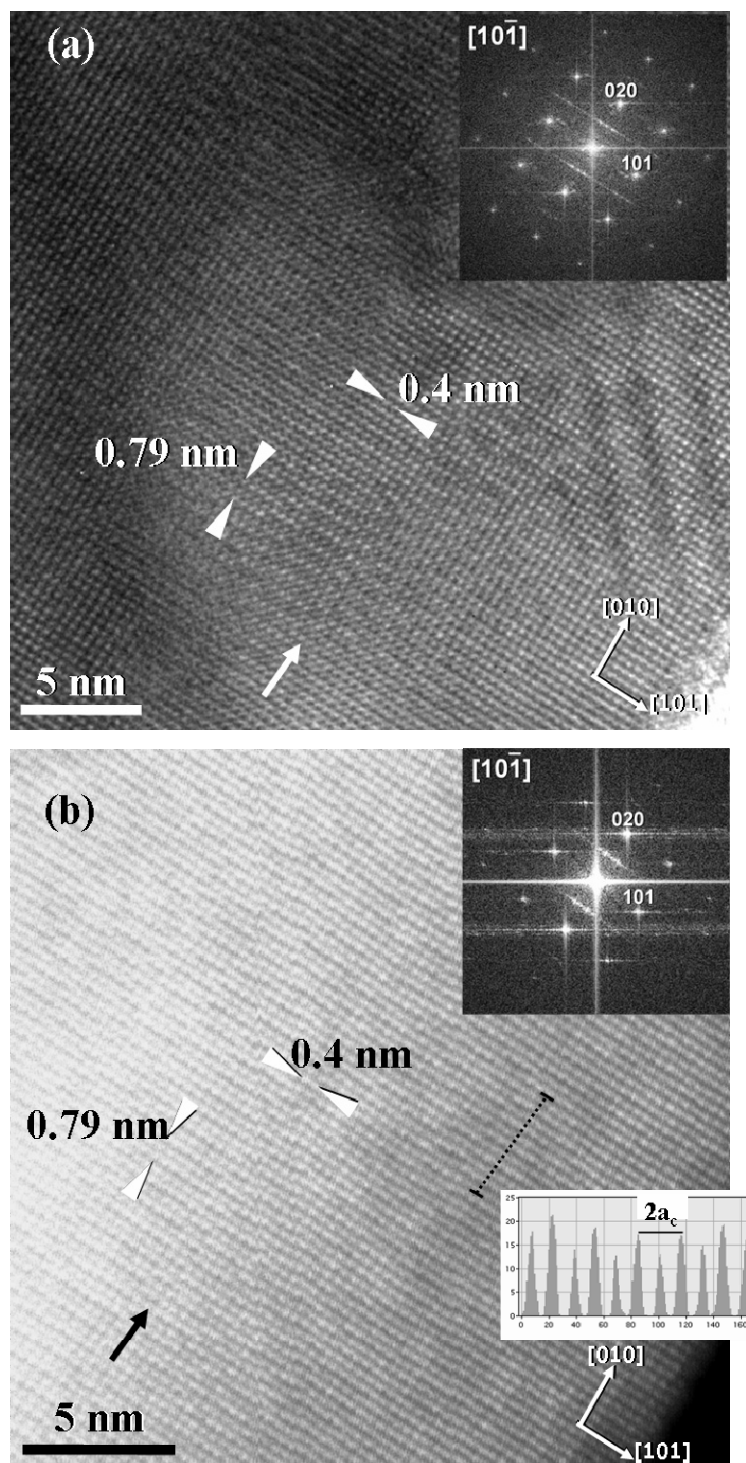


Figura III.15 (a) Micrografía HRTEM y (b) correspondiente micrografía HRSTEM en contraste Z obtenidas para un cristal del material $\text{NaNb}_{0.55}\text{Ta}_{0.45}\text{O}_3$ a lo largo de la dirección $[10\bar{1}]$. La flecha señala un punto común en ambas imágenes. Se incluyen las transformadas de Fourier correspondientes de ambas imágenes y, en la imagen obtenida en condiciones de contraste Z, el perfil de intensidades correspondiente a la línea de puntos paralela a la dirección $[010]$.

La figura III.16a corresponde a la micrografía HRSTEM obtenida en condiciones de contraste Z de un cristal de composición nominal $x = 0.55$ orientado en la proyección $[10\bar{1}]$. La figura III.16b muestra la misma imagen tras substrair digitalmente el fondo. De esta forma se elimina la diferencia de intensidad de contraste observada como consecuencia de la variación del espesor en el cristal. Como se observa en ambas imágenes, la presencia de las fronteras de antifase recurrentes da lugar a la formación de bloques de anchura 3-4 celdas unidad en la dirección $[101]$ (marcados en línea discontinua) que muestran una distribución ordenada de planos ricos en Ta y planos ricos en Nb alternando a lo largo de la dirección $[010]$. Los perfiles de intensidad recogidos a lo largo de la dirección de la superestructura (figura 16c) permiten observar claramente que, a lo largo de la dirección $[101]$, la alternancia del contraste se invierte en dos bloques contiguos separados por una frontera de antifase, dando lugar a la situación microestructural descrita.

La cuantificación de Nb y Ta en los planos (010) se intentó llevar a cabo mediante la recogida de espectros EELS a lo largo de la dirección de la superestructura $[010]$; sin embargo, dicha cuantificación no fue posible debido al gran espesor de los cristales y a la elevada energía a la que aparece la línea M en el espectro EELS de Nb. Este hecho impide, además, recoger simultáneamente los espectros de Nb y Ta, limitando la posibilidad de obtener el análisis semicuantitativo de la proporción de ambos cationes en planos (010) alternos.

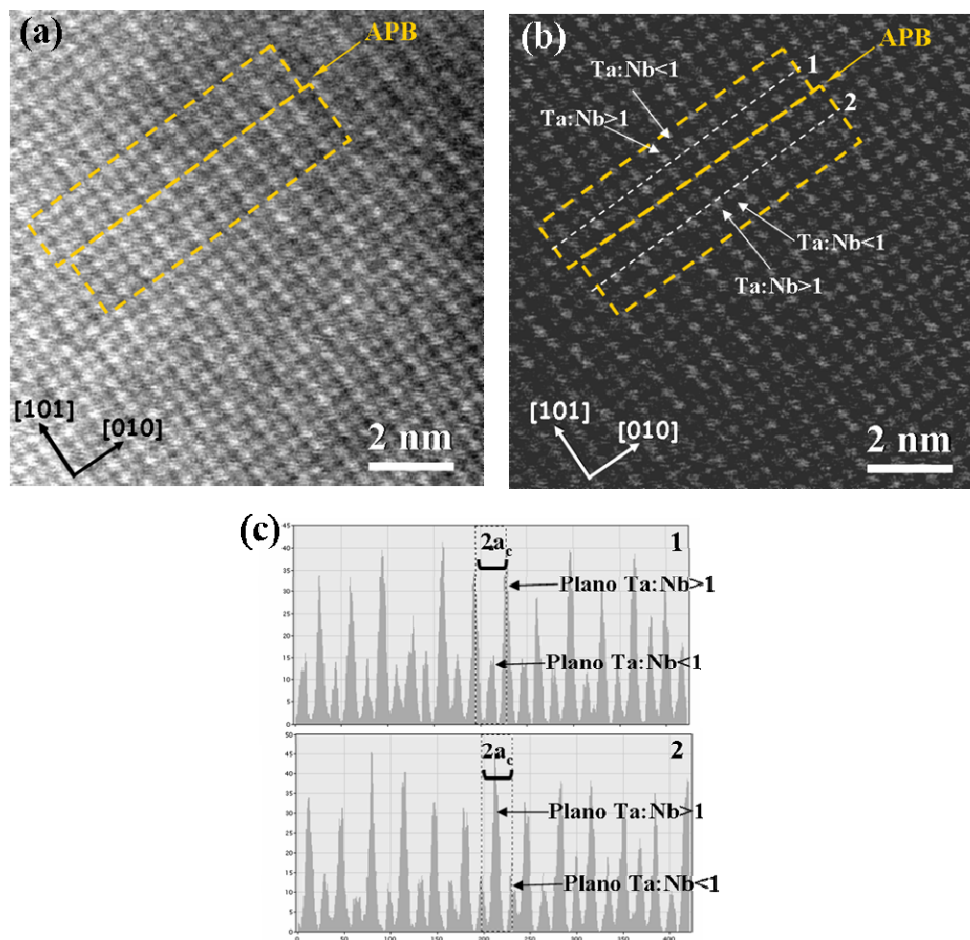


Figura III.16 (a) Micrografía HRSTEM de contraste Z obtenida para un cristal del material $\text{NaNb}_{0.55}\text{Ta}_{0.45}\text{O}_3$ orientado en $[10\bar{1}]$. (b) Imagen corregida tras la eliminación digital del fondo. Se señala en las imágenes la frontera de antifase (APB) que da lugar a dos bloques (1 y 2) (c) Comparación de los perfiles de intensidad obtenidos a lo largo de la dirección $[010]$ en los bloques 1 y 2 (línea discontinua blanca) relacionados a través de una frontera de antifase.

El estudio de estos cristales en la proyección perpendicular, eje de zona $[010]$, muestra que las micrografías HRTEM y las correspondientes micrografías HRSTEM obtenidas en condiciones de contraste Z presentan, sin embargo, diferencias significativas. La figura III.17a corresponde a la micrografía HRTEM obtenida para un cristal de composición nominal $x = 0.5$. La variación de contraste a lo largo de la dirección $[101]$ como consecuencia de la formación de las fronteras de antifase se identifica claramente. Sin embargo, este contraste desaparece en la correspondiente micrografía adquirida en condiciones de contraste Z (figura

III.17b) lo que indica que la variación de contraste observada en las imágenes HRTEM en la proyección [010] no tiene su origen en una variación de composición local en los cristales.

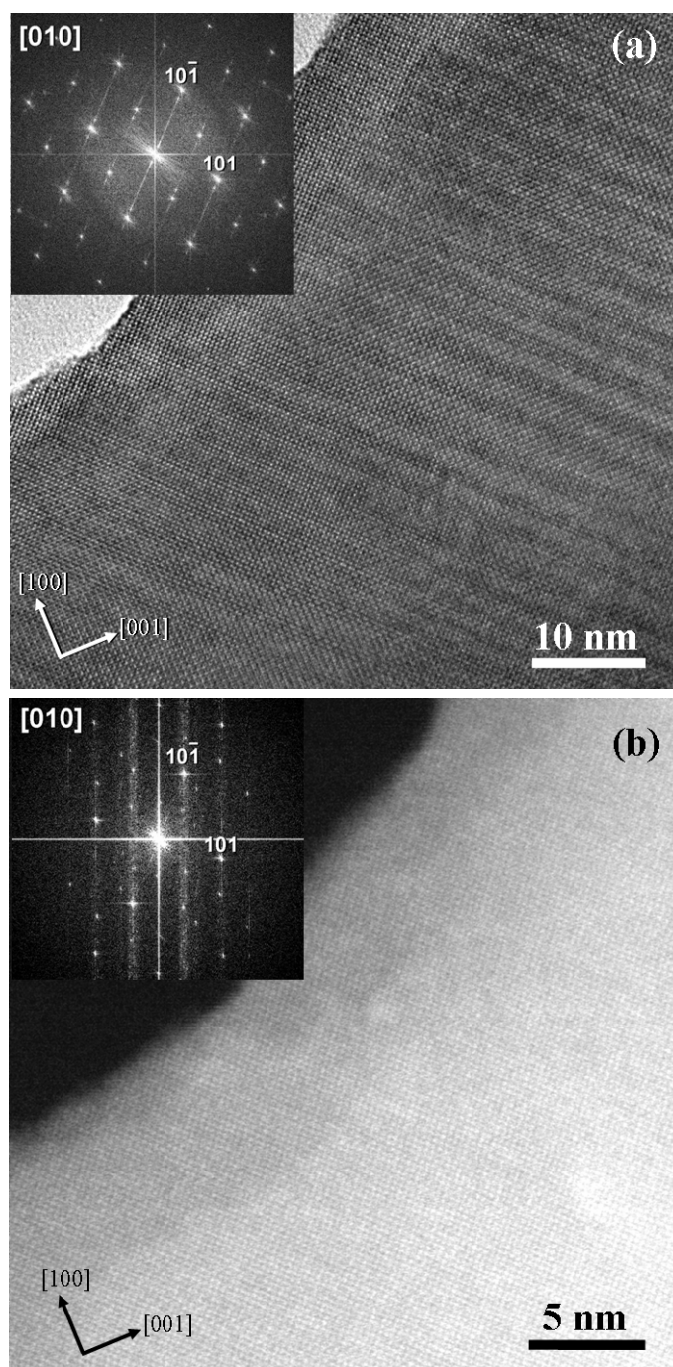


Figura III.17 (a) Micrografía de HRTEM y (b) correspondiente micrografía HRSTEM de contraste Z obtenidas para un cristal del material $\text{NaNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ a lo largo de la dirección [010]. Se incluyen las transformadas de Fourier correspondientes.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio estructural es posible proponer un modelo que justifique la presencia de los defectos extensos observados en las muestras NaNb_{1-x}Ta_xO₃ de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$ (figura III.18).

Como puede observarse en el modelo estructural propuesto, la presencia de las fronteras de antifase así como la alternancia de contraste a lo largo de la dirección [010] pueden identificarse tanto en la micrografía HRTEM (figura III.15a) como en la micrografía HRSTEM obtenida en condiciones de contraste Z (figura III.15b) porque existe una variación composicional entre los planos consecutivos (010). Sin embargo, en el caso de la proyección [010], aunque la presencia de las fronteras de antifase se identifica en la micrografía HRTEM a través de la variación de contraste a lo largo de la dirección [101] (figura III.17a), la correspondiente micrografía HRSTEM obtenida en condiciones de contraste Z no muestra diferencia de contraste lo que indica que no existe variación composicional entre los distintos bloques al observar los cristales a lo largo de esta proyección (figura III.17b), siendo constante el promedio del potencial proyectado del cristal en esta proyección de la celda unidad.

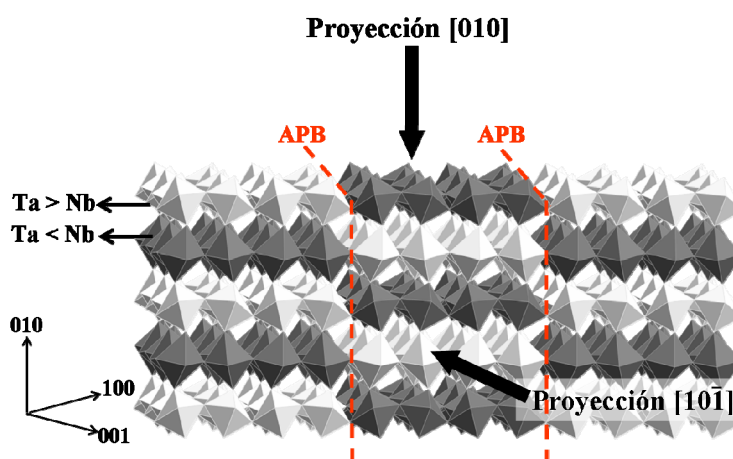


Figura III.18 Representación esquemática del modelo estructural propuesto para explicar los defectos estructurales extensos observados en NaNb_{1-x}Ta_xO₃ ($0.4 \leq x \leq 0.6$).

Es importante señalar que la alternancia de contraste en las imágenes HRSTEM en modo contraste Z se observa a lo largo de la dirección [010] y, por tanto, coincide con la dirección de superestructura de orden dos de la celda ortorrómbica. En este sentido, se llevó a cabo la caracterización de las zonas de los cristales exentos de defectos mediante HRSTEM con el objeto de determinar una posible tendencia a la distribución ordenada de cationes Nb y Ta en las zonas de los cristales libres de defectos estructurales. Como puede observarse en la figura III.19a, la micrografía HRTEM obtenida a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$ de un cristal de composición nominal NaNb_{0.4}Ta_{0.6}O₃ permite identificar claramente la superestructura de orden dos a lo largo de la dirección [010]. Sin embargo, la correspondiente micrografía HRSTEM de contraste Z (figura III.19b) no muestra variación regular de contraste a lo largo de la dirección [010] como muestra el perfil de intensidades (incluido en la figura III.19b), indicando que Nb y Ta se encuentran distribuidos al azar en la subred B de la estructura tipo perovskita en las zonas de los cristales libres de defectos estructurales.

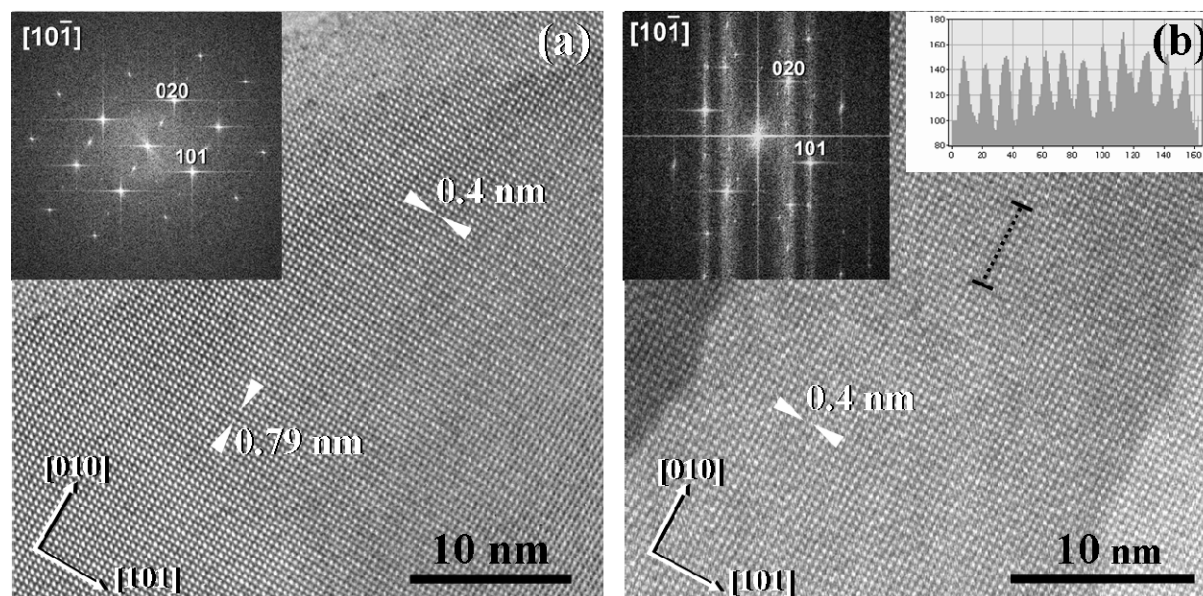


Figura III.19 (a) Micrografía HRTEM y (b) correspondiente micrografía HRSTEM de contraste Z obtenidas para un cristal del material NaNb_{0.4}Ta_{0.6}O₃ a lo largo de la dirección $[10\bar{1}]$. Se incluyen las transformadas de Fourier correspondientes y el perfil de intensidades obtenido en la micrografía de contraste Z a lo largo de la dirección [010].

Por tanto, la distribución ordenada de los cationes Nb y Ta en planos alternos (010) en las muestras NaNb_{1-x}Ta_xO₃ ($0.4 \leq x \leq 0.6$) parece ser la responsable de la formación de los defectos estructurales extensos observados, donde la presencia de fronteras de antifase está asociada a la variación composicional local encontrada en las posiciones B del esqueleto perovskita.

Podemos concluir, entonces, que la caracterización estructural a temperatura ambiente de los materiales componentes del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ realizada por difracción de rayos X y microscopia electrónica de transmisión ha permitido observar una evolución gradual de la estructura en todo el intervalo de composición ($0 \leq x \leq 1$). Así, para $0 \leq x \leq 0.33$, se observa la pérdida progresiva de la superestructura de orden cuatro de NaNbO₃ a lo largo del eje *b* de la celda unidad ortorrómbica como consecuencia de la estabilización progresiva de una fase isoestructural a la estructura tipo Q de NaNbO₃. Esta fase se estabiliza como fase mayoritaria para $x = 0.4$, composición a partir de la cual empieza a coexistir con una fase tipo R en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$, observándose una disminución progresiva de la concentración de la fase tipo Q a medida que aumenta la concentración de dopante. La fase tipo R se estabiliza como fase única para composiciones $x \geq 0.66$. Finalmente, la caracterización microestructural por HRTEM y HRSTEM en condiciones de contraste Z ha puesto de manifiesto la presencia de defectos extensos asociados a situaciones de orden catiónico local Nb:Ta en pequeñas regiones de los cristales de los materiales en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$.

Las variaciones estructurales y microestructurales observadas pueden dar lugar a diferencias significativas en el comportamiento eléctrico de los materiales, por lo que se ha llevado a cabo la caracterización dieléctrica de todas las muestras integrantes del sistema.

III.4 Caracterización eléctrica de los materiales

La variación de la parte real de la constante dieléctrica relativa (K') con la temperatura medida a distintas frecuencias para los materiales componentes del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ se muestra en la figura III.20a.

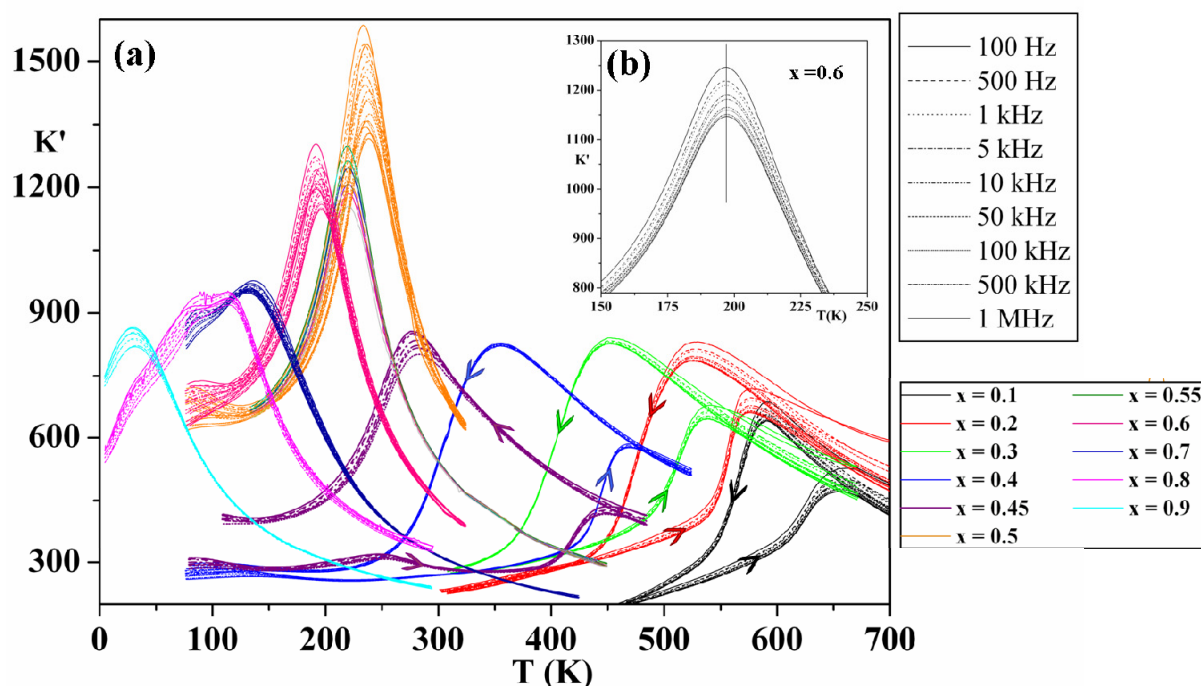


Figura III.20 Variación de la constante dieléctrica (K') con la temperatura en el sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃, medida a distintas frecuencias.

Como puede observarse, los datos obtenidos muestran que la curva $K'(T)$ de los materiales en el intervalo de composición $0.1 \leq x \leq 0.45$ presenta una acusada histéresis térmica, efecto que no se observa para los materiales con composición $x \geq 0.5$. El perfil obtenido para cada una de las composiciones pone de manifiesto la presencia de un máximo principal cuya posición se mantiene constante con la frecuencia de medida como puede observarse en la figura III.20b donde se presenta, a modo de ejemplo, la variación de K' en función de la temperatura correspondiente al material de composición $x = 0.6$.

La figura III.21 muestra la variación de la temperatura del máximo principal (T_c) en función de la composición para todos los materiales del sistema. Los valores obtenidos en la curva de enfriamiento permiten observar una disminución gradual de T_c a medida que aumenta el contenido de dopante en las muestras, aunque se observa un cambio en la pendiente de la variación de T_c vs x en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$.

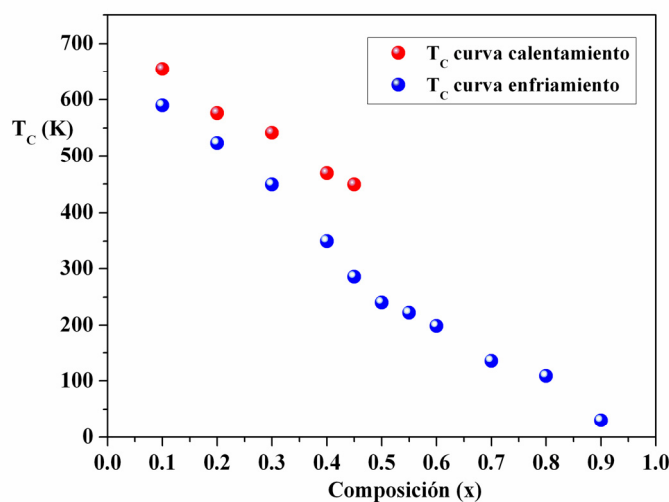


Figura III.21 Variación de la temperatura del máximo de la constante dieléctrica (T_c) en función de la composición para el sistema $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$.

El análisis de las curvas $K'(T)$ realizado para cada una de las composiciones muestra dependencia lineal de $1/K'$ con la temperatura que satisface la ley de Curie-Weiss por encima de la temperatura del máximo en la curva $K'(T)$ (figuras III.22a-22d), indicando que todos los materiales muestran comportamiento paraeléctrico por encima de T_c . Este hecho pone de manifiesto el carácter paraeléctrico a temperatura ambiente para las composiciones $x \geq 0.5$.

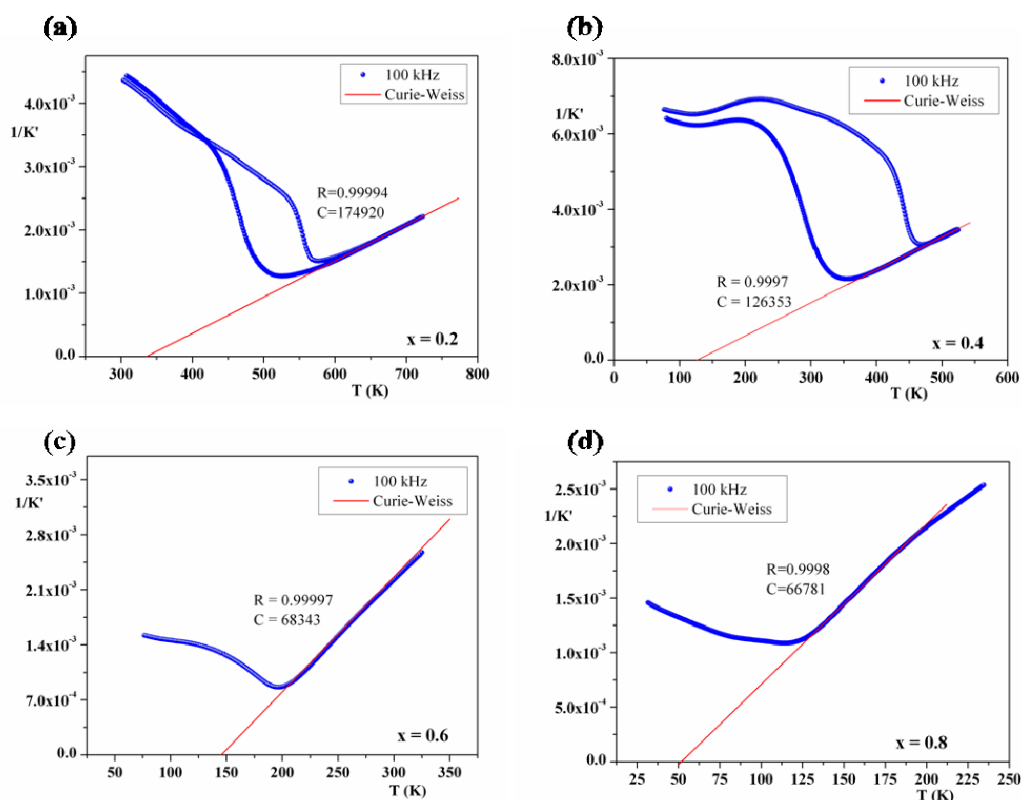


Figura III.22 Representación de la variación de la inversa de la constante dieléctrica ($1/K'$) en función de la temperatura medida a 100 kHz para los materiales $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ de composición (a) $x = 0.2$, (b) $x = 0.4$, (c) $x = 0.6$ y (d) $x = 0.8$.

El cambio estructural gradual observado a temperatura ambiente parece sugerir que tiene lugar una evolución progresiva del comportamiento eléctrico en estos materiales en el intervalo de composición $0.1 \leq x \leq 0.33$ a través de la formación de la fase tipo Q ferroeléctrica mayoritaria para la composición $x = 0.4$, de forma similar a lo que ocurre cuando se lleva a cabo el dopaje en la subred A de NaNbO_3 con elementos alcalinos [5,6] o alcalinotérreos [7]. Aunque la estabilidad de la fase ferroeléctrica tipo Q en el intervalo $0.1 \leq x \leq 0.33$ no ha sido evaluada, la disminución progresiva de la concentración de dominios estructurales de la fase tipo P sugiere la pérdida gradual del carácter antiferroeléctrico de los materiales en este intervalo de composición a temperatura ambiente.

El análisis de la curva $K'(T)$ correspondiente al material $x = 0.4$ (figura III.22c), muestra que el valor de la constante de Curie-Weiss ($\sim 1 \times 10^5$ K) es característico de transiciones de fase desplazativas y el valor positivo (300 K) obtenido de la extrapolación del ajuste lineal a $1/K' = 0$ indica que la fase existente a temperaturas inferiores a T_c presenta comportamiento ferroeléctrico. Sin embargo, en el caso de los materiales de composición $x = 0.4$ y 0.45 , las curvas de polarización frente a campo eléctrico no permiten obtener un ciclo de histéresis ferroeléctrico clásico bajo un campo aplicado de hasta 140 kVcm^{-1} lo que pone de manifiesto el elevado campo coercitivo que muestran estos materiales.

Como se observa en la figura III.23 correspondiente al material $x = 0.4$, la curva P vs E presenta un ciclo de histéresis de los denominados en la literatura “*pinched loops*”. Este tipo de ciclo se asemeja a los que se esperaría de un material con respuesta antiferroeléctrica pero que, sin embargo, ya ha sido observado en la caracterización eléctrica de muestras de PZT que presentan alto campo coercitivo. Este hecho se ha relacionado con una fuerte resistencia de las paredes de dominio ferroeléctrico a su movimiento bajo la acción del campo aplicado asociada a defectos puntuales, que impide, por tanto, la conmutación ferroeléctrica [8]. Sin embargo, en nuestro caso y a partir de los datos obtenidos en la caracterización, no ha sido posible establecer un origen para este comportamiento.

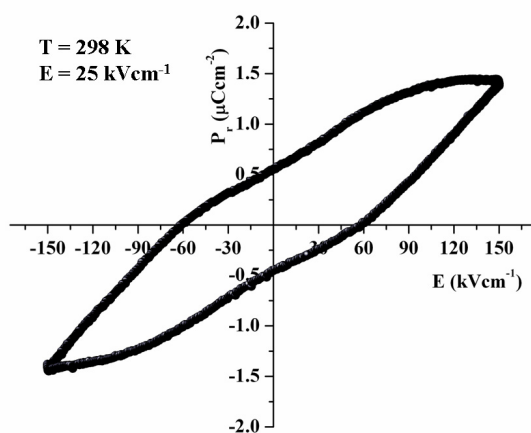


Figura III.23 Curva de polarización frente a campo eléctrico del material $\text{NaNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$ recogida a 298 K bajo un campo aplicado de 25 kVcm^{-1} .

En el caso de los materiales con composición $x \geq 0.5$, el análisis de las curvas de polarización frente a campo eléctrico se ha llevado a cabo únicamente para las composiciones $0.5 \leq x \leq 0.6$ ya que la obtención de las curvas P vs E correspondientes a los materiales con composición $x > 0.6$ requiere trabajar a temperaturas inferiores a 70 K, siendo 77 K la temperatura límite que puede alcanzarse en el dispositivo empleado utilizando N₂ líquido para disminuir la temperatura.

En la figura III.24a se muestra las curvas de polarización frente al campo eléctrico obtenidas para el material de composición $x = 0.5$. Los ciclos de histéresis presentan mayor saturación a medida que aumenta la magnitud del campo aplicado, obteniéndose el valor máximo de polarización para un campo aplicado de 25 kVcm^{-1} . La variación del ciclo de histéresis en función de la temperatura en el intervalo entre 78 y 260 K ($E = 25 \text{ kVcm}^{-1}$) se muestra en la figura III.24b. Como puede observarse, el material presenta ciclo de histéresis en el intervalo de temperaturas entre 78 y 230 K con polarización remanente (P_r) máxima de $2.7 \text{ } \mu\text{Ccm}^{-2}$ y con un campo coercitivo (E_c) de 10.9 kVcm^{-1} a 78 K, observándose una disminución continua de la polarización a medida que aumenta la temperatura hasta anularse a $T_C = 240 \text{ K}$ (figura III.24c).

El análisis comparativo de los ciclos P - E obtenidos para los materiales 0.5, 0.55 y 0.6 en torno a 100 K por debajo de sus respectivas T_C muestran una P_r de 2.14, 2.52 y $10.98 \text{ } \mu\text{Ccm}^{-2}$ con un campo coercitivo de 9.5, 7.17 y 9.6 kVcm^{-1} , respectivamente.

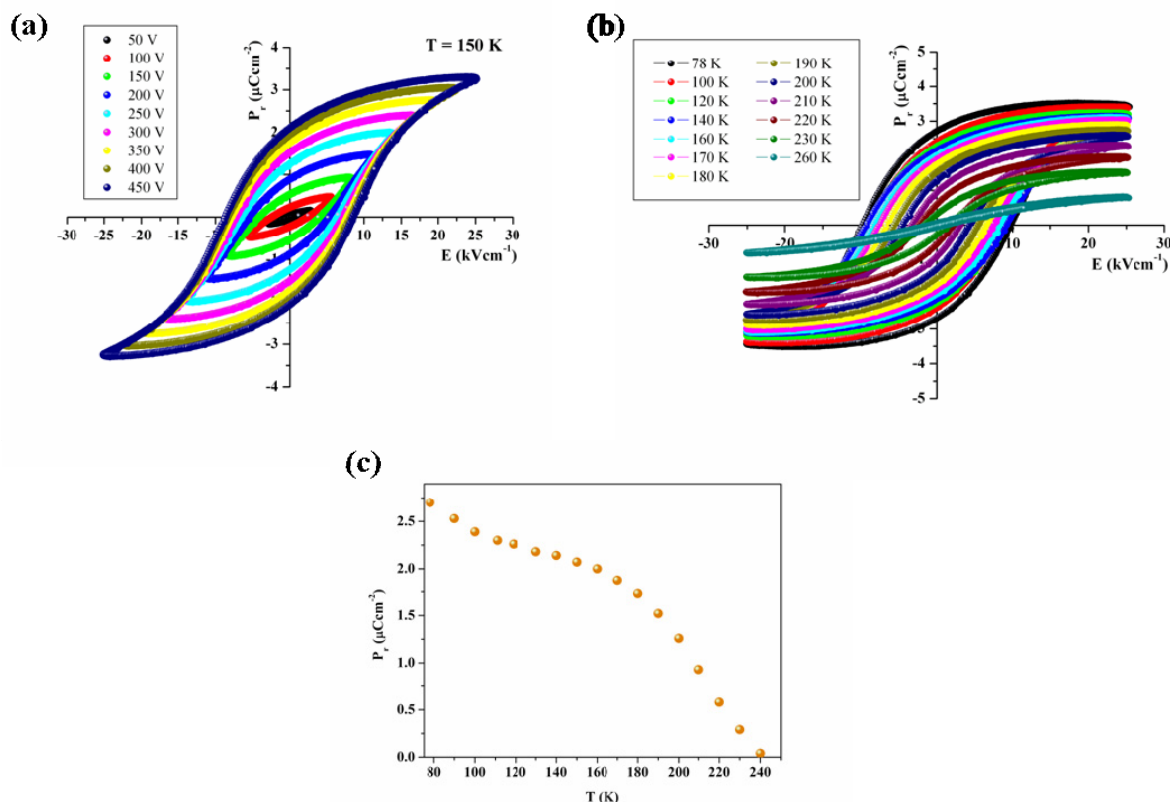


Figura III.24 Ciclos de histéresis del material $\text{NaNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ recogidos (a) a distintos campos eléctricos aplicados ($T = 150$ K) y (b) a distintas temperaturas en el intervalo 78-260 K ($V = 0.45$ kVcm^{-1}). (c) Evolución de P_r en función de la temperatura obtenida a partir de las curvas experimentales $P(E)$.

III.5 Caracterización mediante difracción de rayos X de alta temperatura de los materiales de composición $x \leq 0.5$. Estudio de la histéresis térmica.

Como se ha comentado en la sección anterior, la caracterización eléctrica de los materiales del sistema $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ha puesto de manifiesto una acusada histéresis térmica en la curva $K'(T)$ para los materiales en el intervalo de composición $0.1 \leq x \leq 0.45$, (figura III.20). La variación de la histéresis térmica (ΔT_c) en función de la composición se muestra en la figura III.25, observándose su tendencia a aumentar a medida que aumenta la concentración de Ta en los materiales. El valor máximo se alcanza para la composición $x = 0.45$ y desaparece completamente para la composición $x = 0.5$.

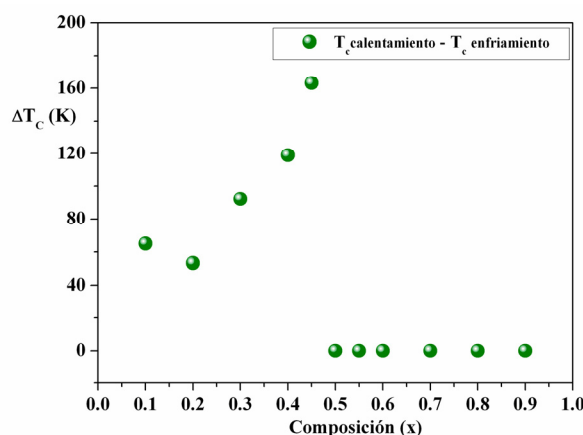


Figura III.25 Variación de la histéresis térmica observada en las curvas $K'(T)$ (ΔT_c) en función de la composición para el sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃.

Considerando el comportamiento de los materiales en el intervalo de composición $0.1 \leq x \leq 0.45$, su caracterización estructural en función de la temperatura puede ser de gran ayuda a la interpretación del origen de la histéresis térmica observada. En este sentido, se registraron diagramas de difracción de rayos X de polvo entre 298 y 673 K para la composición $x = 0.2$ y entre 298 y 550 K para las composición $x = 0.4$ con el fin de obtener los difractogramas correspondientes a la fase paraeléctrica de alta temperatura de ambos materiales. Para reproducir las condiciones experimentales empleadas en la recogida de los datos de las curvas $K'(T)$, los diagramas de difracción se obtuvieron manteniendo una velocidad constante de calentamiento y enfriamiento de 1 Kmin^{-1} . Además, con objeto de minimizar el efecto de la interrupción de la variación continua de la temperatura, los difractogramas obtenidos a temperaturas intermedias se recogieron únicamente en intervalos angulares concretos. En este sentido, se registraron datos de difracción en el intervalo $33\text{-}43^\circ/2\theta$ para $x = 0.2$, ya que en este intervalo es posible obtener información de la evolución de las reflexiones correspondientes a la superestructura de orden cuatro. En el caso de la composición $x = 0.4$, el intervalo angular escogido, $55\text{-}80^\circ/2\theta$, permite obtener información de un amplio número de reflexiones donde, además, es posible identificar la coexistencia de las fases Q y R.

Las figuras III.26a y 26b muestran el ajuste de perfil de los difractogramas de rayos X de polvo recogidos a 673 y 550 K para las composiciones $x = 0.2$ y $x = 0.4$, respectivamente.

La presencia en los difractogramas de las dos composiciones de las reflexiones (220) y (022) (figuras III.26c y 26d) indica que, en ambos casos, los máximos de difracción se pueden asignar de acuerdo con una celda unidad de simetría ortorrómbica de parámetros $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$. Puesto que ambos difractogramas se han recogido a temperatura superior a la correspondiente temperatura de transición ferroeléctrica, la estructura, entonces, debe ser centrosimétrica y es el grupo espacial *Pcmn* el que permite describir la estructura de alta temperatura para ambas composiciones.

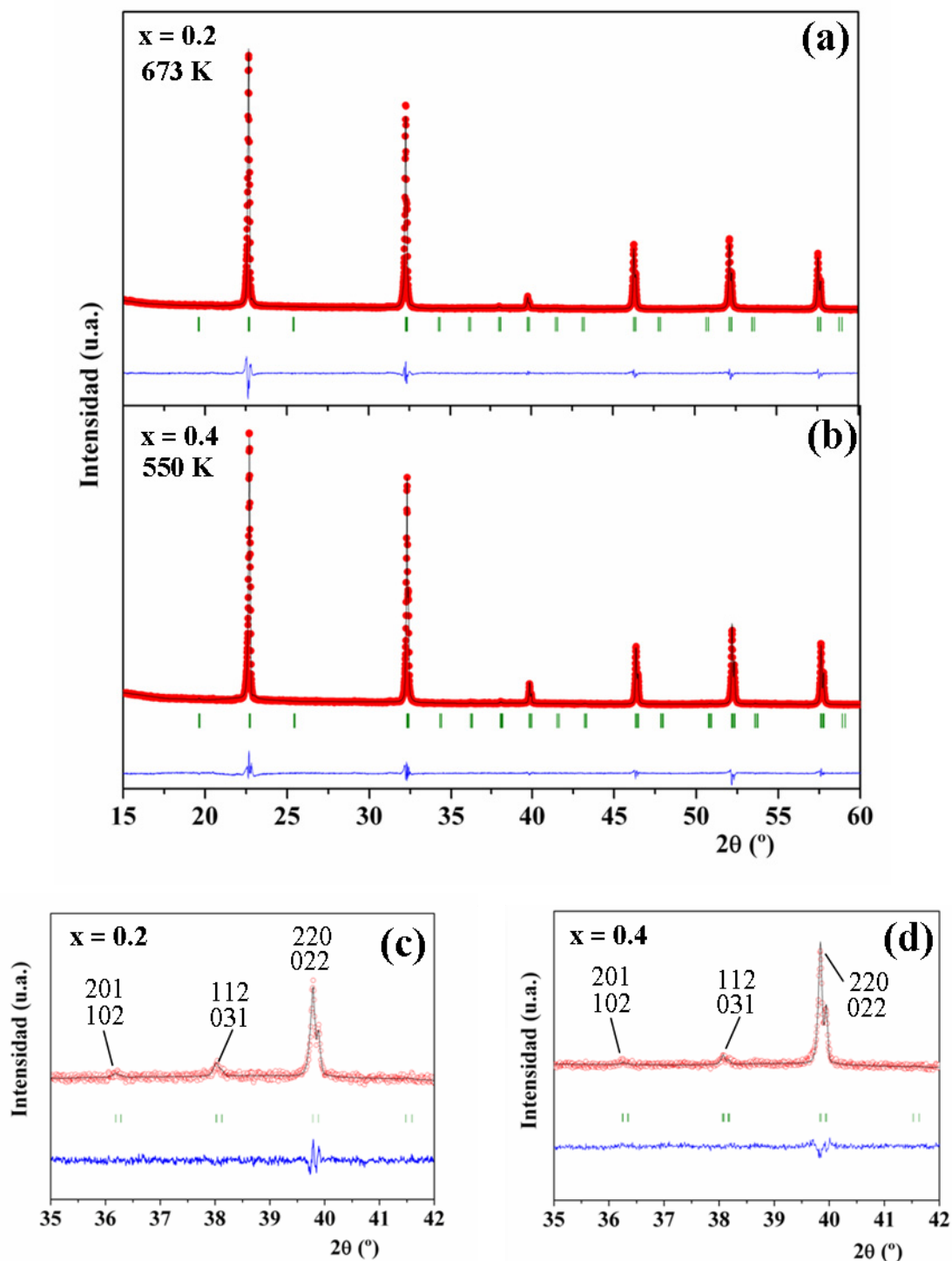


Figura III.26 Ajuste de perfil a una celda unidad tipo R, $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ (grupo espacial *Pcma*) de los difractogramas de rayos X de polvo (a) a 667 K para la composición $x = 0.2$ y (b) a 550 K para la composición $x = 0.4$. (c) y (d) Detalles ampliados del ajuste de perfil en el intervalo 35-42° 2θ del diagrama de rayos X de la composición $x = 0.2$ y $x = 0.4$, respectivamente.

La secuencia de los difractogramas registrados en función de la temperatura para la composición $x = 0.2$ se muestra en la figura III.27. Es importante recordar que el material $x = 0.2$ está constituido por el intercrecimiento de una fase tipo P y una tipo Q a temperatura ambiente aunque, en este estudio, no se ha llevado a cabo el análisis de la estabilidad de la fase tipo Q, centrando el estudio en el análisis de la estabilidad de la fase de alta temperatura en el proceso de enfriamiento.

Como puede observarse en la figura III.27, a medida que aumenta la temperatura desde temperatura ambiente (trazo rojo), la intensidad relativa de los máximos de difracción correspondientes a la fase tipo P disminuye a expensas del aumento de la intensidad relativa de los máximos de difracción de la fase tipo R estable a 673 K, observándose la coexistencia de ambas fases entre 473 y 548 K (difractogramas B-E). Sin embargo, los diagramas de difracción obtenidos al disminuir la temperatura (trazo azul) ponen de manifiesto una evolución diferente de la estructura, observándose que a 548 K la fase tipo R aparece aún como única fase (difractogramas G-H). El difractograma recogido a 473 K (I) muestra nuevamente la coexistencia de las fases tipo R y tipo P hasta que esta última aparece como única fase a 300 K (difractograma J).

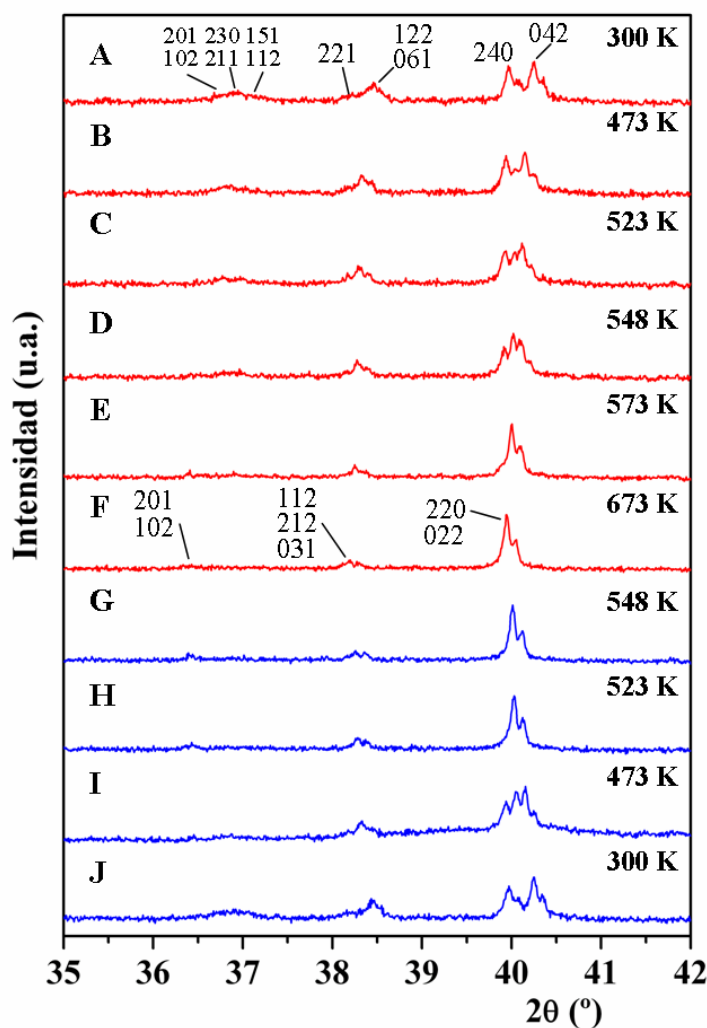


Figura III.27 Evolución de los diagramas de difracción de rayos X de polvo para NaNb_{0.8}Ta_{0.2}O₃ en función de la temperatura a medida que aumenta (rojo) y disminuye (azul) la temperatura. Los índices de Miller corresponden a 300 K a una fase tipo P ($\sqrt{2}a_c \times 4a_c \times \sqrt{2}a_c$) grupo espacial *Pbma* (A) y a 673 K a una fase tipo R ($\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a$) grupo espacial *Pcmn* (F).

Esta evolución estructural permite justificar la histéresis térmica observada en la curva $K'(T)$ correspondiente a este material. La figura III.28 corresponde a la curva $K'(T)$ obtenida para el material $x = 0.2$ donde se han señalado las temperaturas a las cuales se han recogido los diagramas de difracción de rayos X mostrados. La fase tipo P estable a temperatura ambiente evoluciona hacia la estabilización de la fase tipo R, estando dicha transición asociada a la presencia del máximo en $K'(T)$ en el proceso de calentamiento ($T_{c \text{ calentamiento}} = 573 \text{ K}$) (trazo color rojo, A-F). Sin embargo, a medida que disminuye la temperatura (trazo color azul), la fase tipo R se mantiene estable en un margen mayor de temperaturas (F-H) por lo que el

máximo de permitividad asociado a la transición estructural se observa a temperaturas inferiores ($T_{c \text{ enfriamiento}}=521 \text{ K}$), dando lugar a la coexistencia de ambas fases (tipo R y tipo P) (I) hasta la estabilización de la fase tipo P a temperatura ambiente (J).

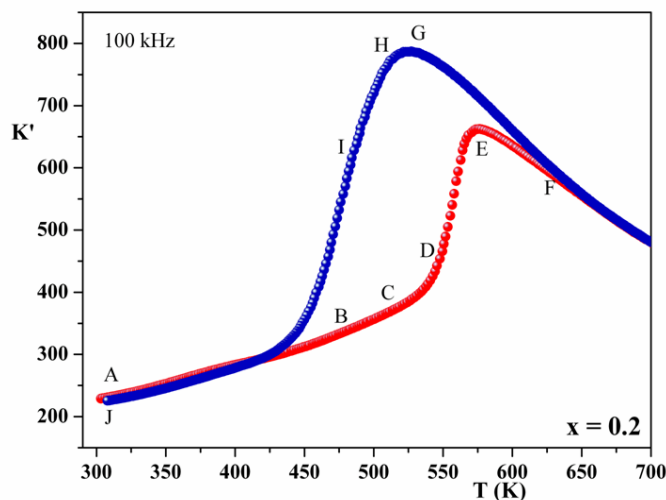


Figura III.28 Variación de la parte real (K') de la constante dieléctrica para NaNb_{0.8}Ta_{0.2}O₃ a medida que la temperatura aumenta (rojo) y disminuye (azul). Se señalan los puntos de la curva donde se recogen los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a la figura III.27 (A-J).

La figura III.29 muestra la secuencia de difractogramas recogidos a diferentes temperaturas para la composición $x = 0.4$. Es importante recordar que en el caso de este material coexisten a temperatura ambiente las fases tipo Q y tipo R (difractograma A). Los diagramas de difracción de rayos X recogidos a medida que aumenta la temperatura (trazo rojo) muestran, al igual que en el caso de la composición $x = 0.2$, la evolución progresiva de la estructura hasta la estabilización de la fase tipo R, en este caso, a 550 K (difractogramas B-C). Los diagramas de difracción obtenidos al disminuir la temperatura (trazo azul) muestran la estabilización de la fase tipo R en el margen de temperatura entre 550 y 400 K, observándose la presencia de la fase Q a temperaturas inferiores a 400 K (difractogramas F-G).

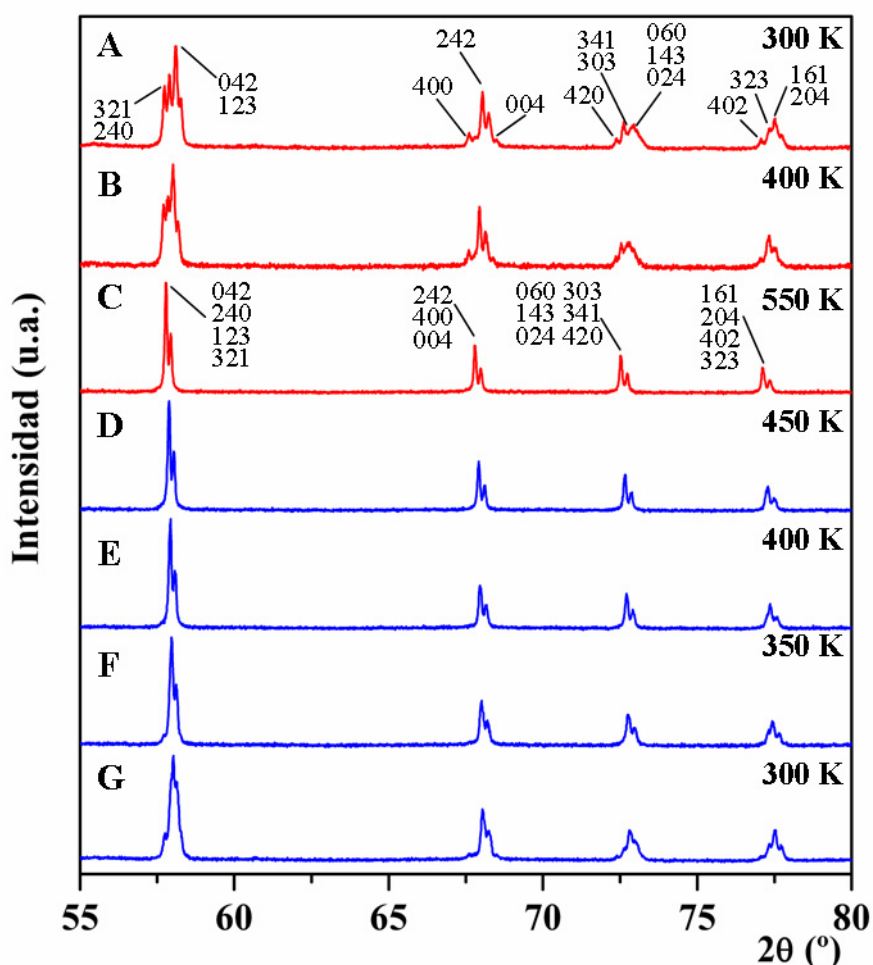


Figura III.29 Evolución de los diagramas de difracción de rayos X de polvo para NaNb_{0.6}Ta_{0.4}O₃ a medida que aumenta (rojo) y disminuye (azul) la temperatura. Los índices de Miller corresponden a una fase tipo Q, $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$, grupo espacial $P2_1ma$ (A) y a una fase tipo R, $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$, grupo espacial tipo $Pcmn$ (C). En el difractograma A sólo se han asignado las reflexiones correspondientes a la fase tipo Q debido a la baja proporción de fase tipo R presente en esta composición.

A la vista de estos resultados, la evolución estructural observada en función de la temperatura justifica, nuevamente, la histéresis térmica observada en la curva $K'(T)$ para el material $x = 0.4$. La figura III.30 corresponde a la curva $K'(T)$ obtenida para el material $x = 0.4$. Como puede observarse, la estructura a temperatura ambiente evoluciona hacia la estabilización de la fase tipo R por encima de la temperatura del máximo de K' en el proceso de calentamiento ($T_{c \text{ calentamiento}} = 450 \text{ K}$) (trazo rojo, difractogramas A-C). Sin embargo, la fase tipo R se mantiene de nuevo estable a temperaturas inferiores a 450 K (D-E) hasta que por debajo de la

temperatura del máximo de K' en el proceso de enfriamiento ($T_{\text{c enfriamiento}} = 350 \text{ K}$), comienza a observarse la presencia de la fase tipo Q (F-G).

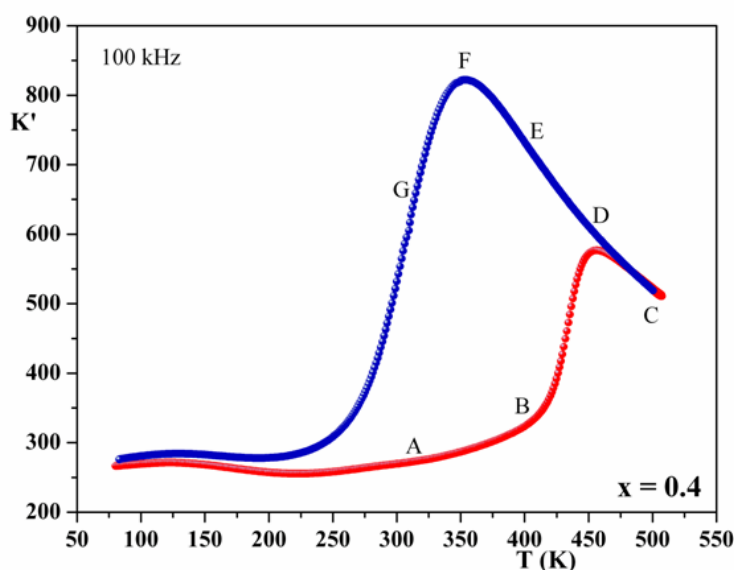


Figura III.30 Variación de la parte real (K') de la constante dieléctrica para $\text{NaNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$ a medida que la temperatura aumenta (rojo) y disminuye (azul). Se señalan los puntos de la curva donde se recogen los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a la figura III.29 (A-G).

Los resultados obtenidos muestran una evolución estructural similar para ambas composiciones ($x = 0.2$ y $x = 0.4$) lo que permite extrapolar su comportamiento a todos los materiales del intervalo $0.1 \leq x \leq 0.45$. El estudio realizado, por tanto, parece indicar que la histéresis térmica observada en la curva $K'(T)$ de los materiales del sistema $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ en el intervalo de composición $0.1 \leq x \leq 0.45$ tiene su origen en el hecho de que la fase tipo R, estable a temperaturas superiores al máximo de la constante dieléctrica, permanece estable al disminuir la temperatura provocando que el máximo de permitividad en el proceso de enfriamiento se observe a temperaturas inferiores lo que da lugar a la histéresis térmica descrita.

III.6 Discusión

Como se señaló en el capítulo I, la información estructural referente al sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ recogida en la bibliografía es limitada, siendo la caracterización eléctrica de los diferentes materiales la motivación fundamental de las investigaciones realizadas en este sistema [9,10]. Así, la información estructural aportada por Iwasaki [9] señala la estabilización de una celda unidad ortorrómbica de parámetros $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ en todo el intervalo de composición, indicando una discontinuidad en la región de composición intermedia, donde se observa una acusada disminución del grado de la distorsión ortorrómbica de la estructura para el material de composición $x = 0.6$. Sin embargo, como hemos puesto de manifiesto a través de la caracterización estructural realizada, el sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ presenta una situación estructural más compleja.

El estudio realizado por difracción de rayos X de polvo y microscopía electrónica de transmisión ha revelado que la estabilización de la superestructura de orden dos en NaNb_{1-x}Ta_xO₃ ocurre a través del intercrecimiento de dominios estructurales de la fase antiferroeléctrica tipo P ($\sqrt{2}a_c \times 4a_c \times \sqrt{2}a_c$, *Pbma*) y la fase ferroeléctrica tipo Q ($\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$, *P2₁ma*) en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.33$, donde la proporción relativa de dominios tipo Q aumenta a medida que aumenta la concentración de dopante. La estabilización a temperatura ambiente de la fase tipo Q como fase mayoritaria (95.4%) se observa para la composición $x = 0.4$ y su caracterización eléctrica permite considerar la formación de una fase ferroeléctrica con $T_c = 469$ K (en el proceso de calentamiento). Por tanto, la sustitución de un 40% de Ta por Nb en NaNb_{1-x}Ta_xO₃ permitiría la estabilización de un material ferroeléctrico a temperatura ambiente de manera similar a lo que ocurre cuando se lleva a cabo la sustitución parcial de Na por elementos alcalinos o alcalinotérreos en la subred A de NaNbO₃. Sin embargo, es importante señalar que en el caso del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃, la obtención de la fase ferroeléctrica tiene lugar para una concentración elevada de dopante,

en comparación con el 2%, 5% o 10% de dopante necesarios en las sustituciones realizadas con K [5], Li [6], o Sr [7], respectivamente. Este hecho puede justificarse si consideramos la similitud de los tamaños de los cationes Nb⁵⁺ y Ta⁵⁺ [11] que sugiere que la sustitución de un catión por otro no debe generar una gran distorsión estructural siendo, por tanto, necesario introducir una elevada concentración de dopante para provocar el cambio estructural en el sistema. Al aumentar el contenido de Ta en las muestras, el análisis de los difractogramas de rayos X en combinación con el estudio mediante microscopia electrónica de transmisión ha puesto de manifiesto que la transición estructural entre la fase tipo Q y la fase tipo R en NaNb_{1-x}Ta_xO₃ ocurre a través de la coexistencia de ambas en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$.

El término “frontera de fase morfotrópica”, o MPB (a partir del término inglés *morphotropic phase boundary*), se refiere a aquellas transiciones de fase que tienen lugar como consecuencia de una variación en la composición y su origen se enmarca en el estudio de la evolución estructural de sistemas a través de sus correspondientes diagramas de fase [12]. Sin embargo, el término MPB se ha acuñado para referirse a aquellas transiciones de fase que ocurren como consecuencia de la variación de composición en sistemas ferroeléctricos, donde dichas transiciones implican, además, modificaciones significativas en las propiedades dieléctricas. Estas transiciones estructurales en sistemas ferroeléctricos tienen lugar, de acuerdo con el término original, en una composición o intervalo de composiciones y ocurren entre dos fases de diferente simetría a través de la coexistencia de ambas, según algunos autores [13], aunque, más recientemente, el descubrimiento de una fase de menor simetría en el sistema PZT a través de la cual tiene lugar la transición estructural en la MPB [14-17] ha impulsado la reinvestigación de los diagramas de fases de aquellos sistemas con mayor relevancia tecnológica [18-21]. En este sentido, en algunos sistemas derivados de PZT se ha propuesto la formación de una fase de simetría monoclinica [22], pero la presencia de MPBs

no parece implicar necesariamente la formación de dicha fase, ya que ésta no se observa en un gran número de sistemas, algunos de ellos también basados en PZT, y en los que, sin embargo, sí se ha determinado la coexistencia de dos fases de diferente simetría en el margen de composición de la MPB [23-28].

La presencia de MPBs en sistemas ferroeléctricos ha sido objeto de numerosas investigaciones debido a que, asociada a su presencia, se observa una fuerte dependencia de las propiedades eléctricas de los materiales en función de la composición. En particular, los materiales con composiciones próximas a las MPBs de los sistemas Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PZN-PT) [30], Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) [29-31] o PbZrO₃-PbTiO₃ (PZT) [32] exhiben excelentes propiedades piezoeléctricas que han permitido su uso en dispositivos tecnológicos [33] y, simultáneamente, ha motivado el desarrollo de un gran número de investigaciones dirigidas a la obtención de materiales piezoeléctricos en sistemas derivados de los anteriores [25,26,34]. Además, el interés suscitado en la obtención de materiales ferroeléctricos competitivos sin plomo ha permitido determinar la presencia de MPBs en sistemas como (1-x)NaNbO₃-xCaTiO₃ (x = 0.16) [35], (1-y)K_{1-x}Na_xNbO₃-yLiNbO₃ (x = 0.5; 0.05 ≤ y ≤ 0.07) [23,36], 0.97(Na_{1-x}K_x)Nb_{0.8}Ta_{0.2}O₃-0.03LiNbO₃ (0.4 ≤ x ≤ 0.6) [37] o Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃-KNbO₃ (BNT-BKT-KN 100x/100y/100z; 0.12 ≤ y ≤ 0.16; z=0.02; x+y+z=1) [27,38], observándose nuevamente una variación acusada de las propiedades dieléctricas en torno a las MPBs de estos sistemas.

En el caso del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃, la caracterización estructural realizada mediante microscopía electrónica de transmisión en el intervalo de composición 0.4 ≤ x ≤ 0.6 ha revelado que los cristales están constituidos por dominios estructurales de simetría ortorrómbica y métrica $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$, aunque el refinamiento estructural de los datos de difracción de rayos X obtenidos a temperatura ambiente está de acuerdo con la coexistencia de dos fases de simetría ortorrómbica (una fase tipo Q y una fase tipo R) en proporción

variable en función de la concentración de dopante (tabla III.5). El análisis de la evolución de la intensidad relativa de los máximos de difracción en función de la composición (figura III.10) permite observar claramente el aumento progresivo de la intensidad de los máximos de difracción correspondientes a la fase tipo R a expensas de la disminución gradual de aquellos correspondientes a la fase tipo Q a medida que aumenta el contenido de dopante en los materiales, dando lugar a la transición estructural entre ambas fases en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$. La caracterización eléctrica realizada muestra una dependencia acusada de las propiedades dieléctricas en función de la concentración de dopante en este intervalo de composición ($0.4 \leq x \leq 0.6$), observándose una variación significativa del valor máximo de la constante dieléctrica relativa (K') y la obtención de sus valores máximos para los materiales en este intervalo (figura II.31a). Además, de manera similar al comportamiento observado en el sistema NaNbO₃-CaTiO₃ [35], los valores más altos de constante dieléctrica relativa a temperatura ambiente en el sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ se encuentran nuevamente asociados a este intervalo de composición como puede comprobarse en la figura III.31b.

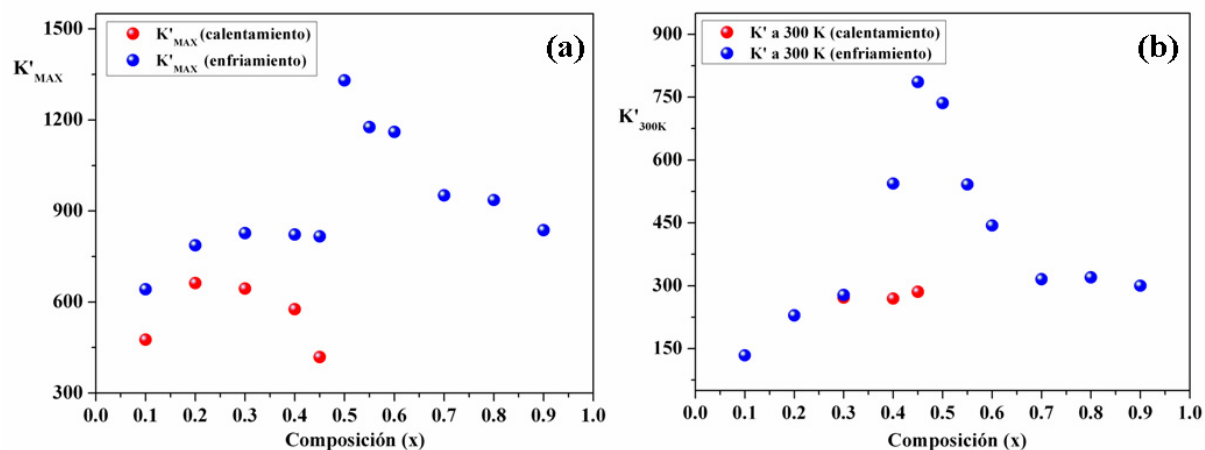


Figura III.31 Variación en función de la composición (a) del valor máximo de K' y (b) el valor de K' a 300 K para el sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃.

En este sentido, los resultados obtenidos tanto a partir de la caracterización estructural como a partir de la caracterización eléctrica permiten considerar la presencia de una MPB en dicho intervalo de composición en el sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃.

La caracterización eléctrica realizada en el sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ ha revelado una acusada histéresis térmica en las curvas $K'(T)$ de los materiales con composición $x \leq 0.45$. La presencia de histéresis térmica se ha observado anteriormente en diversos sistemas derivados de NaNbO₃ [39-43] y su origen se ha relacionado con una posible falta de homogeneidad en la distribución de dopante. En este sentido, la histéresis observada en estos sistemas se ha relacionado con una posible modificación de la temperatura a la cual tiene lugar la transición de fase como consecuencia de las tensiones estructurales locales generadas a partir de la presencia de cierta inhomogeneidad en la distribución del dopante [41].

En el caso de las muestras del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃, la caracterización mediante HRSTEM en condiciones de contraste Z ha puesto de manifiesto que las fronteras de antifase observadas tienen su origen en una distribución preferencial de los cationes Nb y Ta en planos alternos a lo largo de la dirección [010] de la celda unidad ortorrómbica en ciertas regiones de los cristales de las composiciones del intervalo $0.4 \leq x \leq 0.6$. En este sentido, sería posible considerar que la distribución heterogénea de cationes en las posiciones B de la estructura tipo perovskita podría ser responsable de la histéresis térmica observada en este sistema. Sin embargo, el hecho de que los defectos se observen en los materiales de composición $0.5 \leq x \leq 0.6$, que no presentan histéresis térmica, parece indicar que la falta de homogeneidad en la distribución de los cationes Nb y Ta en la subred B de la estructura tipo perovskita no está relacionada con la histéresis térmica observada para los materiales de composición $x \leq 0.45$ en el sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃, al menos en la extensión en la que ocurre en los cristales.

Sin embargo, la caracterización estructural de los materiales mediante difracción de rayos X en función de la temperatura ha permitido establecer una relación entre la histéresis térmica en estos materiales y su evolución estructural en función de la temperatura. El análisis de los diagramas de difracción de rayos X recogidos por encima de T_c para las composiciones

$x = 0.2$ y $x = 0.4$ ha mostrado que la fase paraeléctrica tipo R ($Pcmn$, $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$) de alta temperatura queda retenida como fase estable en el proceso de enfriamiento, desplazando el máximo de la constante dieléctrica asociado a la transición estructural a temperaturas inferiores y originando, así, la histéresis térmica observada (figuras III.27-30). El análisis de las curvas $K'(T)$ para las diferentes composiciones revela un aumento del valor de la histéresis térmica a medida que aumenta el contenido en Ta de las muestras hasta $x = 0.5$ (figura III.25), poniendo de manifiesto que la fase tipo R de alta temperatura tiende a ser estable en un intervalo de temperatura mayor a medida que aumenta la concentración de dopante hasta que, finalmente, se estabiliza a temperatura ambiente como fase mayoritaria para la composición $x = 0.5$, cuya curva $K'(T)$ no muestra histéresis térmica.

Los diagramas de difracción recogidos en función de la temperatura para el material de composición $x = 0.4$ revelan que se produce una transición estructural de la fase tipo Q a la fase tipo R a medida que aumenta la temperatura hasta que la fase tipo R aparece como fase única por encima de T_c (figura III.29). Esta evolución estructural permite establecer un paralelismo con la variación estructural observada a medida que aumenta la concentración de Ta en el intervalo de la MPB ($0.4 \leq x \leq 0.6$) y, en este sentido, podría interpretarse que el aumento de la concentración de dopante en las muestras tiene el mismo efecto en el equilibrio de estabilidad entre las fases tipo Q y tipo R que el que ejerce el aumento de la temperatura ya que, en ambos casos, se observa la tendencia a la estabilización de una fase tipo R.

El estudio de este sistema llevado a cabo por Iwasaki [9] señala una disminución drástica del valor de T_c para los materiales con composición $x \geq 0.55$, siendo dichos valores comparables a los observados a partir de las curvas $K'(T)$ obtenidas en el proceso de calentamiento (figura III.32) aunque, en nuestro estudio, la disminución de T_c se observa a partir de $x = 0.5$. En la investigación llevada a cabo por este autor no se aporta explicación alguna respecto a esta acusada disminución de los valores de T_c y tampoco se hace referencia a las curvas $K'(T)$

obtenidas en el proceso de enfriamiento. La caracterización estructural y eléctrica que hemos realizado en el sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ sugiere que la acusada disminución de T_c observada para los materiales con $x \geq 0.5$ en el proceso de calentamiento, así como la histéresis térmica observada para las composiciones $x \leq 0.45$, podría estar relacionada con la estabilidad relativa de las fases tipo R y tipo Q a temperatura ambiente. Así, la disminución del valor de T_c en las curvas $K'(T)$ obtenidas en el proceso de calentamiento para $x \geq 0.5$ parece estar asociada a la presencia de la fase tipo R como fase mayoritaria a temperatura ambiente. Por otro lado, la variación progresiva de T_c en el proceso de enfriamiento ocurre como consecuencia de la tendencia de la fase tipo R de alta temperatura a permanecer estable hasta temperatura ambiente en el proceso de enfriamiento de los materiales de composición $x \leq 0.45$, causando la histéresis térmica descrita y poniendo de manifiesto la necesidad de una concentración mínima de dopante ($x = 0.5$) para que la estabilización de la fase tipo R como fase mayoritaria tenga lugar a temperatura ambiente en este sistema.

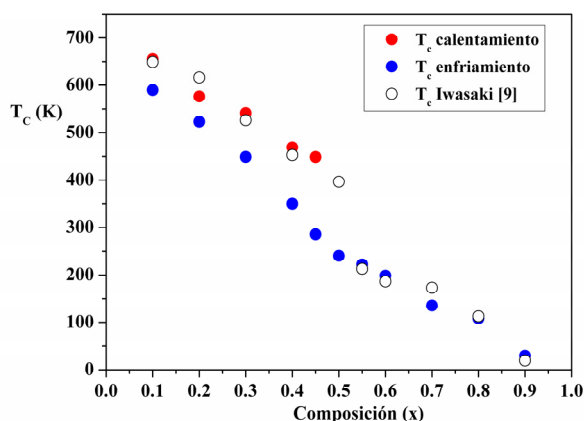


Figura III.32 Temperatura del máximo de permitividad (T_c) obtenida en el proceso de calentamiento (rojo) y enfriamiento (azul) para los materiales del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃. Se incluyen los datos recogidos en la referencia [9]

En base a la disminución de T_c observada en las composiciones $x \geq 0.55$, el mismo autor propone una discontinuidad en el comportamiento eléctrico del sistema para los intervalos de composición $(0.1 \leq x \leq 0.55)$ y $(0.55 < x \leq 0.9)$, atribuyendo comportamiento

antiferroeléctrico a temperatura ambiente al primero y carácter ferroeléctrico a temperaturas inferiores a sus correspondiente T_c para los materiales del segundo intervalo. Sin embargo, la caracterización de los materiales que hemos efectuado ha puesto de manifiesto el carácter ferroeléctrico a temperatura ambiente de los materiales con composición $x = 0.4$ y 0.45 , observándose comportamiento paraeléctrico para las composiciones $x \geq 0.5$. La presencia de dominios estructurales de fase tipo P antiferroeléctrica en los materiales de composición $0.1 \leq x \leq 0.33$, sugiere que el comportamiento antiferroelectrico en el sistema estaría limitado a los materiales en este intervalo de composición, aunque es importante recordar la presencia de dominios estructurales de la fase ferroeléctrica tipo Q en estos materiales cuya proporción relativa aumenta a medida que aumenta la concentración de Ta en las muestras, lo que podría dar lugar a cierto carácter ferroeléctrico en este intervalo de composición. Por tanto, la caracterización eléctrica del sistema NaNbO₃-NaTaO₃ ha puesto de manifiesto una variación gradual de las propiedades eléctricas en el sistema como consecuencia de la evolución estructural observada a medida que aumenta la concentración de dopante de las muestras en todo el intervalo de composición.

La caracterización microestructural mediante microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM) en combinación con el estudio realizado por microscopia electrónica de alta resolución en modo barrido (HSTEM) en condiciones de contraste Z para los materiales del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$ ha permitido determinar la presencia de defectos estructurales extensos asociados a la distribución heterogénea de los cationes Nb y Ta en la subred catiónica B de la estructura tipo perovskita, observándose una distribución preferencial de los cationes Nb y Ta en planos alternos a lo largo de la dirección [010] de la celda unidad $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$. La existencia de orden catiónico en mayor o menor grado en la estructura tipo perovskita es un hecho frecuente debido a la enorme variedad de elementos que pueden acomodarse en ambas subredes catiónicas A y B [44,45]. En general, la

distribución ordenada en la subred B ocurre preferentemente a través de situaciones de orden 1:1, donde los cationes se disponen de manera ordenada a lo largo de los planos (111) dando lugar a la distribución denominada tipo cloruro sódico o NaCl [46] (figura III.33a). Sin embargo, la disposición de los cationes B en capas alternas a lo largo de una de las direcciones principales de la celda perovskita es poco común y sólo ha sido previamente descrita en el caso del compuesto La₂CuSnO₆ [47] (figura III.33b). El estudio de este compuesto llevado a cabo por Anderson *y col.* [47] señala que la distribución de los cationes en capas alternas es favorable en aquellos compuestos que presentan cationes B de similar tamaño y electronegatividad ya que, de este modo, es posible evitar la distribución catiónica tipo NaCl. En este sentido, los autores señalan como posible origen del orden Sn-Cu en La₂CuSnO₆ el diferente comportamiento químico que presentan ambos cationes, donde la distorsión Jahn-Teller que frecuentemente experimenta el catión Cu²⁺ da lugar a entornos octaédricos asimétricos, mientras que el catión Sn⁴⁺ muestra tendencia a presentar entornos aniónicos simétricos.

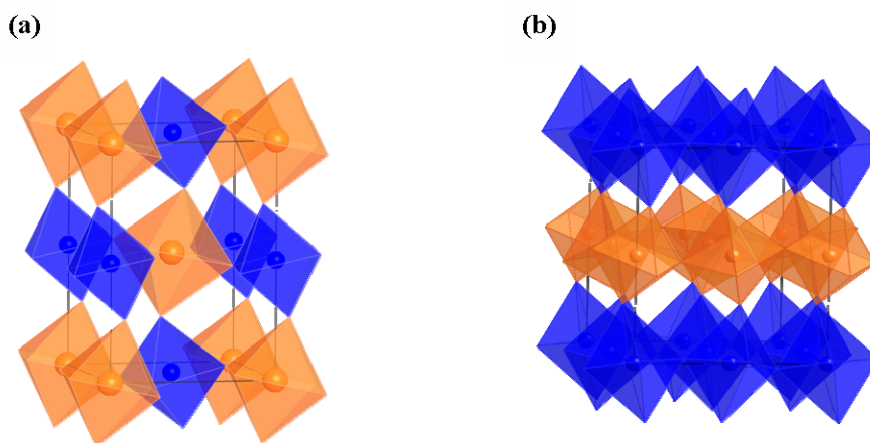


Figura III.33 Representación de la estructura tipo perovskita donde se observa orden catiónico 1:1 en la subred B **(a)** en una distribución tipo NaCl y **(b)** en una distribución en capas.

En el caso de los materiales NaNb_{1-x}Ta_xO₃, los cationes Nb⁵⁺ y Ta⁵⁺ presentan tamaño similar [11] y valores próximos de electronegatividad [48] y, de forma análoga a lo observado en el

compuesto La₂CuSnO₆, existe entre ambos cationes una marcada diferencia en su comportamiento químico. Diversos estudios realizados mediante EXAFS (del término inglés *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) en el sistema KTa_{1-x}Nb_xO₃ [49-51] han puesto en evidencia la tendencia del catión Nb⁵⁺ a situarse desplazado respecto del centro geométrico de su entorno octaédrico, a diferencia del catión Ta⁵⁺ que muestra una clara tendencia a localizarse en un entorno octaédrico regular. En este sentido, sería posible considerar esta diferencia en el comportamiento químico entre ambos cationes como la causa principal de la tendencia mostrada por los materiales del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ a presentar una distribución ordenada de Nb y Ta en planos alternos (010) de la celda unidad ortorrómbica. Es importante destacar que la tendencia de los cationes Nb⁵⁺ y Ta⁵⁺ a su disposición ordenada en capas en los materiales NaNb_{1-x}Ta_xO₃ ocurre para las composiciones próximas a la relación Nb:Ta = 1 ($0.4 \leq x \leq 0.6$), lo que puede favorecer la formación de situaciones de orden 1:1 en la subred catiónica B. Sin embargo, el análisis local realizado indica que tanto en las zonas libres de defectos como en aquellas donde se observa su presencia, la composición química es equivalente, estando en cada caso de acuerdo con la correspondiente composición nominal. Por tanto, en los cristales no se observa una distribución atómica 1:1, lo que indica que no tiene lugar una distribución completamente ordenada de los cationes en planos alternos en estos materiales. En este sentido, es posible considerar que la situación de orden consiste en una distribución ordenada de los cationes donde planos ricos en Ta alternan con planos ricos en Nb a lo largo de la dirección (010), lo que permite mantener la composición nominal en las regiones ordenadas de los diferentes materiales.

La presencia de defectos estructurales extensos en las áreas de los cristales donde tiene lugar la distribución ordenada de cationes en la subred B, sugiere que la distribución heterogénea de los cationes Nb y Ta da lugar a tensiones estructurales en la red cristalina que son minimizadas a través de la formación de fronteras de antifase casi periódicas. En este sentido,

el orden 1:1 en capas se mantiene entre 3 ó 4 celdas unidad a lo largo de la dirección [101], interrumpiéndose mediante la formación de las fronteras de antifase $\frac{1}{2}$ [010]. Es importante señalar que, aunque la concentración y el tamaño de las zonas donde se observan los defectos estructurales extensos parecen ser independientes de la velocidad de enfriamiento empleada tras el tratamiento térmico de las muestras, la tendencia a distribuirse de forma periódica de las fronteras de antifase es mayor a medida que disminuye la velocidad de enfriamiento, hasta alcanzar la distribución casi periódica cada 3 ó 4 celdas unidad cuando se someten a velocidades de enfriamiento de 1.5 Kmin^{-1} .

La caracterización eléctrica llevada a cabo en los materiales NaNb_{1-x}Ta_xO₃ en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$ no permite establecer ninguna correlación entre el comportamiento dieléctrico observado y la presencia de defectos extensos en estos materiales, lo que permite considerar que los defectos estructurales extensos no afectan a las propiedades eléctricas, al menos en la extensión en la que ocurre en los cristales.

La disposición ordenada en capas en la subred catiónica B de composiciones concretas de sistemas con estructura tipo perovskita se ha llevado a cabo de manera artificial mediante el crecimiento de superredes en láminas delgadas. La obtención de estos materiales implica el intercrecimiento de capas de hasta una celda unidad de espesor entre dos materiales de diferente naturaleza [52], observándose que las propiedades de estos materiales pueden modificarse controladamente variando tanto el espesor de las capas como el número de celdas unidad de cada componente en la capa [53]. En particular, el crecimiento de superredes en el sistema KNbO₃-KTaO₃ con capas de espesor una celda unidad ha permitido observar que el orden impuesto artificialmente en la subred B da lugar a comportamiento antiferroeléctrico en los materiales que no se observa en el material policristalino de composición $x = 0.5$ [54]. En este sentido la tendencia al orden catiónico observado en la subred B de los materiales NaNb_{1-x}Ta_xO₃, permite considerar la posibilidad de llevar a cabo el crecimiento de láminas

delgadas NaNbO₃-NaTaO₃ que puede dar lugar a una modificación del comportamiento eléctrico asociado al orden catiónico.

III.7 Conclusiones

En este capítulo, se ha llevado a cabo el estudio de la relación entre la estructura y las propiedades eléctricas del sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ en todo el intervalo de composición ($0 < x \leq 1$).

La sustitución progresiva de Nb por Ta en NaNbO₃ da lugar a una evolución gradual de la estructura, observándose la pérdida progresiva de la superestructura de orden cuatro correspondiente a la fase P antiferroeléctrica de NaNbO₃ ($\sqrt{2}a_c \times 4a_c \times \sqrt{2}a_c$) a expensas de la aparición de la superestructura de orden dos correspondiente a la fase tipo Q de NaNbO₃ ($\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$) en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.33$. La caracterización microestructural de los materiales en este intervalo de composición mediante TEM ha mostrado la coexistencia de dominios estructurales orientados en las tres direcciones del espacio correspondientes a las dos fases, tipo P y tipo Q, donde la proporción relativa de dominios tipo Q aumenta gradualmente al aumentar la concentración de Ta. La formación de la fase tipo Q como fase mayoritaria ocurre para la composición $x = 0.4$, lo que parece indicar que la sustitución de un 40% de Nb por Ta en NaNbO₃ podría permitir la obtención de un material ferroeléctrico a temperatura ambiente. El aumento de la concentración de Ta en las muestras provoca la estabilización progresiva de una fase paraeléctrica tipo R, isoestructural a la fase estable a temperatura ambiente de NaTaO₃ ($\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$), que se estabiliza como fase única para las composiciones $x \geq 0.66$. La caracterización por TEM de los materiales en el intervalo de composición $0.66 \leq x \leq 1$ revela nuevamente una microestructura compleja constituida por dominios estructurales de una fase tipo R orientados en las tres direcciones del espacio.

El análisis de los diagramas de difracción de rayos X de polvo, en combinación con el estudio por microscopia electrónica de transmisión a temperatura ambiente, ha permitido establecer que la transición estructural entre las fases tipo Q y tipo R ocurre a través de la coexistencia de ambas fases en el intervalo de composición $0.4 \leq x \leq 0.6$, donde la proporción de fase Q disminuye a medida que aumenta la concentración de Ta en los materiales. La caracterización eléctrica realizada revela que los materiales pertenecientes a dicho intervalo exhiben las mejores propiedades dieléctricas, lo que permite considerar la presencia de una MPB en el sistema NaNb_{1-x}Ta_xO₃ en el intervalo de composición $0.4 < x \leq 0.6$. La caracterización microestructural mediante microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM) en combinación con el estudio realizado por microscopia electrónica de alta resolución en modo barrido (HSTEM) en condiciones de contraste Z de los materiales en este intervalo de composición ($0.4 \leq x \leq 0.6$) ha permitido determinar, además, la presencia de defectos estructurales extensos asociados a la distribución heterogénea de los cationes Nb y Ta en la subred catiónica B de la estructura tipo perovskita, observándose una distribución preferencial de los cationes Nb y Ta en planos alternos a lo largo de la dirección [010] de la celda unidad $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$.

La caracterización estructural en función de la temperatura llevada a cabo mediante difracción de rayos X de polvo de los materiales de composición $x = 0.2$ y $x = 0.4$ muestra la estabilización de una fase paraeléctrica tipo R por encima de T_c . El análisis de los difractogramas de rayos X de polvo recogidos en función de la temperatura revela que, en el proceso de enfriamiento, la fase tipo R de alta temperatura no transita a la T_c observada durante el proceso de calentamiento, sino que permanece estable en un intervalo mayor de temperatura, provocando la histéresis térmica en las curvas $K'(T)$ de los materiales en el intervalo de composición $0.1 \leq x \leq 0.45$. La histéresis térmica aumenta a medida que aumenta la concentración de Ta en los materiales, lo que pone de manifiesto la tendencia de la fase tipo

R de alta temperatura a aumentar su estabilidad a temperatura ambiente a medida que aumenta el contenido de dopante en las muestras. Finalmente, la histéresis no se observa en la curva $K'(T)$ correspondiente al material de composición $x = 0.5$, donde la fase tipo R se estabiliza como fase mayoritaria a temperatura ambiente.

El estudio del sistema $\text{NaNbO}_3\text{-NaTaO}_3$ ha permitido establecer que la modificación de las propiedades eléctricas en el sistema tiene lugar a través de variaciones estructurales obtenidas mediante la sustitución controlada de Ta por Nb en los materiales.

Bibliografia

- [1] Lefkowitz, I.; Lukaszewicz, K.; Megaw, H. D. *Acta Cryst.*, **1966**, 20, 670.
- [2] Ahtee, M.; Darlington, C. N. W. *Acta Cryst.*, **1980**, B36, 1007.
- [3] Shuvaeva, V. A.; Antipin, M. Yu.; Lindeman, S. V.; Fesenko, O. E.; Smotrakov, V. G.; Struchkov, Yu. T. *Ferroelectrics*, **1993**, 141, 307.
- [4] Krumeich, F.; Nesper, R. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 1857.
- [5] Ivliev, M. P.; Raevskii, I. P.; Reznichenko, L. A.; Raevskaya S. I.; Sakhnenko, V.P. *Phys. Solid State*, **2003**, 45, 1984.
- [6] Jiménez, R.; Sanjuán, M. L.; Jiménez, B., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2004**, 16, 7493.
- [7] Torres-Pardo, A.; Jiménez, R.; González-Calbet, J. M.; García-González, E. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6957.
- [8] Pandey, S. K.; Thakur, O. P. Kumar, A.; Prakash, C.; Chatterjee, R.; Goel, T. C. *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 014104.
- [9] Iwasaki, H. *Rev. Electr. Commun. Lab.*, **1964**, 12, 469.
- [10] Saldel, A.; Von der Mühl, R. Hagenmuller, P. *Mat. Res. Bull.*, **1980**, 15, 1789.
- [11] Shannon, R. D. *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751.
- [12] Heaney, P. J. “Transformation Processes in Minerals” Ed Mineralogical Society of America 2000. Capítulo 6 “Phase Transformation Induced by Solid Solution.
- [13] Ahart, M.; Somayazulu, M.; Cohen, R. E.; Ganesh, P.; Dera, P.; Mao, H.; Hemley, R. J.; Ren, Y.; Liermann, P.; Wu, Z. *Nature*, **2008**, 451, 545.
- [14] Noheda, B.; Gonzalo, J. A.; Guo, R.; Park, S.-E.; Cross, L. E.; Cox, D. E.; Shirane, G. *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 8687.
- [15] Singh, A. K.; Pandey, D.; Yoon, S.; Baik, S.; Shin, N. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 192904.

- [16] Singh, A. K.; Mishra, S. K.; Pandey, D.; Yoon, S.; Baik, S.; Shin, N. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 022910
- [17] Frayssé, G.; Haimes, J.; Bornand, V.; Rouquette, J.; Pintard, M.; Papet, P.; Hill, S. *Phys. Rev. B*, **2008**, *77*, 064109
- [18] Noheda, B.; Cox, D. E.; Shirane, G.; Park, S.-E.; Cross, L. E.; Zhong, Z. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3891
- [19] Noheda, B.; Cox, D. E.; Shirane, G.; Gao, J.; Ye, Z.-G. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 054104.
- [20] Singh, A. K.; Pandey, D. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 064102.
- [21] Singh, A. K.; Pandey, D.; Zarco, O. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 024101.
- [22] Rossetti, G.A. Jr.; Khachaturyan, A. G.; Akcay, G.; Ni, Y. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 114113 (véase referencias incluidas).
- [23] Guo, Y.; Kakimoto, K.; Ohsato, H. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4121.
- [24] Zhang, S.; Xia, R.; Shrout T. R.; Zang, G.; Wang, J. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 104108
- [25] Long, X.; Ye, Z.-G. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1285.
- [26] Jiang, Y.; Zhao, Y.; Qin, B.; Jiang, Y.; Shi, W.; Li, L.; Xiao, D.; Zhua, J. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 022904.
- [27] Kouna, A. B.; Zhang, S.-T.; Jo, W.; Granzow, T.; Rödel, J. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 222902.
- [28] Wei, Q.; Wang, Z.; Li, X.; Long, X.; Ye, Z.-G. *Chem. Mater.* **2009**, DOI 10.1021/cm802734n.
- [29] Parka, S.-E.; Shrout, T. R. *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 1804.
- [30] Viehland, D.; Powers, J.; Cross, L. E.; Li, J. F. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3508.
- [31] Sabolsky, E. M.; James, A. R.; Kwon, S.; Trolier-McKinstry, S.; Messing, G. L. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2551.

- [32] Mishra, S. K.; Pandey, D. *Phil. Mag B*, **1997**, 76, 227. Parka, S.-E.; Shrout, T. R. *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 1804.
- [33] Uchino, K., *Ferroelectric Devices* (Eds: Marcel Dekker), Pennsylvania, USA, **2003**.
- [34] Jiang, Y.; Qin, B.; Yue, X.; Zhao, Y.; Jiang, Y.; Xiao, D.; Zhu, J. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 103, 074116.
- [35] Tripathi, S.; Pandey, D.; Mishra, S. K.; Krishna, P. S. R. *Phys. Rev. B*, **2008**, 77, 052104.
- [36] Hollenstein, E.; Davis, M. Damjanovic, D.; Setter, N. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 182905.
- [37] Wu, L.; Zhang, J.; Zheng, P.; Wang, Ch. *J. Phys. D :Appl. Phys.* **2007**, 40, 3527.
- [38] Fan, G.; Lu, W.; Wang, X.; Liang, F. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 202908.
- [39] Raevskii, I. P.; Smotrakov, V. G.; Lisitsyna, S. O.; Zaitsev, S. M.; Selin, S. V. *Inorg. Mater.* **1985**, 21, 734.
- [40] Molak, A. *J. Phys. Condens. Matter.* **1997**, 9, 11263.
- [41] Kania, A.; Kwapoulinski, J. *J. Phys. Condens. Matter.* **1999**, 11, 8933.
- [42] Raevski, I. P.; Reznichenko, L. A.; Smotrakov, V. G.; Eremkin, V. V.; Malitskaya, M. A.; Kuznetsova, E. M.; Shilkina, L. A. *Tech. Phys. Lett.* **2000**, 26, 97.
- [43] Raevski, I. P.; Prosandeev, S. A. *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, 63, 1939.
- [44] Guiton, B. S.; Davies, P. *Nature Mater.*, **2007**, 6, 586
- [45] Davies, P.K.; Wu, H.; Borisevich, A. Y.; Molodetsky, I. E.; Farber, L. *Annu. Rev. Mater. Res* **2008**, 38, 369.
- [46] Anderson, M. T.; Greenwood, K. B.; Taylor, G. A.; Poppelmeier, K. R. *Prog. Solid. St. Chem* **1993**, 22, 197.
- [47] Anderson, M. T.; Poeppelmeier, K. R. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 476.
- [48] Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3570.

- [49] Hanse-Petetpierre, O; Yacoby, Y.; Mustre de Leon, J.; Stern, E. A.; Rehr, J. J. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 6700.
- [50] Eglitis, R. I.; Kotomin, E. A.; Borstel, G. *Solid State Commun.* **1998**, *108*, 333
- [51] Xu, J.; Wilkinson, P.; Pattanaik, S. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1185
- [52] Dawber, M.; Stucki, N.; Lichtensteiger, C.; Gariglio, S.; Ghosez, P.; Triscone, J.-M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4153.
- [53] Bousquet, E. ; Dawber, M.; Stucki, N.; Lichtensteiger, C.; Hermet, P.; Gariglio, S.; Triscone, J.-M.; Ghosez, P. *Nature* **2008**, *452*, 732
- [54] Sigman, J.; Norton, D. P.; Christen, H.M.; Fleming, P. H.; Boatner, L. A. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 097601.

Capítulo IV

Summary and Final Conclusions

IV.1 Introduction

Over the last decade, a lot of research has been focused on the understanding of ferroelectric materials due to the huge number of technological applications in which they can be used as a result of their ferroelectric, pyroelectric and piezoelectric properties. In this sense, the perovskite-type oxide $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) and PZT-based ceramics are widely used for many industrial applications due to their superior performance in piezoelectric, dielectric and pyroelectric applications. In spite of its properties, toxicity of lead oxides has motivated the search for lead free ferroelectric materials which display properties comparable to those of PZT with a reduced environmental impact.

Most of the work devoted to lead-free ferroelectric materials deals with perovskite-type solid solutions. A lot of investigations has been developed to study the influence of doping A and/or B positions on phase transitions of ferroelectric perovskites. These substitutions can generate significant modifications in both the sequence and the character of the phase transitions which are important from both, a fundamental and a functional point of view. In this way, ABO_3 perovskite-type compounds deriving from BaTiO_3 have been mainly chosen for this purpose but the low temperature of the ferroelectric-paraelectric phase transition in BaTiO_3 together with the poor piezoelectric properties make them suitable for applications based on their high value and non linearity of the dielectric constant. The most recent candidate considered to obtain materials with dielectric properties for potential applications is NaNbO_3 . The need of lead free piezoelectric materials, the good ferroelectric properties, the relatively high temperature of the ferroelectric-paraelectric phase transition, and the discovery of relaxor ferroelectric behavior in sodium niobate based solid solutions triggered the search for new compositions derived from NaNbO_3 .

The search for new compositions with relaxor type behavior as well as with ferroelectric character have been the aim of most of the recent studies devoted to NaNbO_3 -derived

materials, rather than studying the influence on the gradual variation of the electric properties of a continuous doping process in a systematic way. The phase diagram of sodium niobate shows the antiferroelectric P phase (space group $Pbma$, $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 4a_c$, where a_c refers to the unit cell parameter of the cubic perovskite sublattice) as the stable polymorph at room temperature which can coexist with the ferroelectric Q phase (space group $P2_1ma$, $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$, $b \approx 2a_c$), for temperatures in the approximate range 393-533 K.

This ferroelectric phase can be induced by applying an electric field or through the formation of adequate solid solutions, as is the case of $\text{NaNbO}_3\text{-ABO}_3$ ($\text{ABO}_3 = \text{LiNbO}_3, \text{KNbO}_3$) materials, interesting for the development of high temperature ferroelectric devices. Nonstoichiometric compounds in the A sublattice have been also obtained by partial substitution of sodium by rare earth and alkaline-earth ions which show ferroelectric behavior or relaxor ferroelectric character for certain compositions. Although most of the efforts in this direction has been centered in the achievement of the ferroelectric phase through the doping process in the A-sublattice, the ferroelectric character can be also induced by partial substitution of Nb by isovalent cations in the B sublattice of the perovskite-type structure, where Ta has been the cation mainly chosen for this purpose.

Therefore, NaNbO_3 seems to be an exceptional material for the study of the structural evolution and the modification of the electrical properties as a consequence of the substitution in both, the A and B sublattice of the perovskite type structure. We present in this work the results obtained in the study of both, the $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$ and the $\text{NaNbO}_3\text{-NaTaO}_3$ system. Correlation between the variations in the dielectric behavior and the structural modifications observed in the materials as a consequence of the doping process in both, the A and the B sublattices, is established through the microstructural study performed in both systems in correspondence with their exhaustive electric characterization.

IV.2 NaNbO₃-SrNb₂O₆ system

Samples with nominal composition $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ were prepared in the composition range $0 \leq x \leq 1$ by the conventional ceramic technique. Analysis of the room temperature X ray diffraction patterns has allowed to establish significant differences in the phase diagram of the NaNbO₃-SrNb₂O₆ system in respect to that previously reported.

Samples with a distorted perovskite-type structure are obtained in the $0 \leq x \leq 0.4$ composition range. Materials in the $0.4 < x < 0.8$ interval are formed by the coexistence of two different phases, a perovskite-type structure and a phase with a tetragonal tungsten bronze (TTB)-type structure. The formation of a single phase with TTB related structure is found for the $x = 0.8$ composition ($\text{Sr}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{NbO}_3 < > \text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$). Finally, the coexistence of both, a phase with TTB derived structure and a phase isostructural to SrNb₂O₆ is observed in the $0.8 < x < 1$ composition range.

In this work we present the results obtained by combining diffraction methods and high resolution electron microscopy with dielectric measurements in the characterization of both, the $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ system in the composition range $0 \leq x \leq 0.4$ and the $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ oxide ($x = 0.8$) with TTB related structure.

IV.2A $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

The progressive substitution of strontium by sodium in the $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ system retains niobium in the (V) oxidation state at the expenses of the creation of a variable amount of A-cationic vacancies. The effect of A-vacancies creation on the dielectric properties is a subject that has received small attention and only a limited number of works has been reported in the literature. In this sense, the characterization of the $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ system ($0 \leq x \leq 0.4$) has allowed us to study the structural and microstructural evolution through the doping process, as

well as to establish the correlation between this evolution and the dielectric properties displayed by the materials.

From the analysis of the room temperature powder X ray diffraction patterns, perovskite type-phase materials were obtained over the whole composition range ($0 \leq x \leq 0.4$), while a small amount of a tetragonal tungsten bronze type-phase was observed as impurity phase for compositions $x > 0.4$. The microstructural study performed by means of SAED and HREM does not show any evidence of extra strontium/sodium/vacancy order in the perovskite A sublattice and, therefore, random distribution can be assumed. However, important structural effects occur which clearly influence the electric properties. The partial substitution of sodium by strontium in the materials under study brings about the progressive lost of the fourfold superstructure along the b axis of the P phase of NaNbO_3 . Crystals of the $x = 0.1$ composition containing 5% of A vacancy positions are constituted, like room temperature NaNbO_3 , by structural domains (0.5 μm size) of the P-type phase, together with the Q-type phase. However, an increment of the relative amount of the ferroelectric Q-like phase domains is appreciated. This qualitative observation is confirmed by the electrical behavior of the sample, since the temperature range of stability of the Q-like phase moves towards room temperature. From the evolution of the polarization with temperature it has been determined that the reversion to the antiferroelectric-phase occurs at 525 K which, by analogy with NaNbO_3 , turns into the antiferroelectric R and paraelectric S phases at 543 and 563K, respectively.

In the $\text{Na}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{NbO}_3$ sample, crystals are constituted by structural domains (100 nm size) of the ferroelectric Q-like phase which is stabilized as the unique phase. Effectively, the electrical characterization of this material shows ferroelectric behavior with $T_c = 448$ K. The lack of frequency dispersion and other anomalies apart from the main ferroelectric-paraelectric phase transition supports considering this sample as a single ferroelectric phase.

The substitution of 10% sodium by strontium in $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ generates analogous electrical properties than the introduction of 5% lithium or 2% potassium in $\text{Na}_{1-x}\text{A}_x\text{NbO}_3$ ($\text{A}=\text{Li}^+, \text{K}^+$). Both, Li^+ and K^+ significantly differ from Na^+ in ionic radii, the provoked structural distortion causing the loss of antiphase tilts around the orthorhombic b axis, responsible for the antiferroelectric fourfold superstructure. Ionic radii of Sr^{2+} and Na^+ are quite similar and thus, no significant distortion would be generated. However, every introduced strontium atom generates one A cationic vacancy and it must be the pair [Sr-vacancy] what forces the loss of the fourfold superstructure in the $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ system. Therefore, the formation of the ferroelectric phase seems to need a critical [Sr-vacancy] concentration to be obtained as a unique phase, below which this Q-like phase coexists with the P-like phase, as occurs in the $\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{NbO}_3$ composition.

The $\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{NbO}_3$ material presents 15% of A-vacancy positions. From the electric characterization, relaxor-type behaviour is observed for this composition. Following the generally accepted description, there are two essential conditions to the occurrence of relaxor ferroelectric behavior: (1) the existence of lattice disorder and (2) the presence of polar nanoregions (PNR) immersed on a non polar phase, which are responsible for the lost of the Curie-Weiss behavior of K' at temperatures higher than T_m . Lattice disorder exists for $\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{NbO}_3$ material in the A sublattice. In addition, the temperature dependence of $1/K'$ shows a strong deviation from the Curie-Weiss law from 542 K, which indicates that the relaxor dynamics interaction of PNRs occurs at temperatures far above T_m (~344 K). The microstructural characterization revealed that crystals at room temperature are constituted by nanodomains (~10 nm) which, from the observed contrast, can be assigned to areas of an orthorhombic phase ($\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$) intergrown in the three perpendicular directions. This microstructure can be compared with that of the $\text{Na}_{0.8}\text{Sr}_{0.10}\text{NbO}_3$ ferroelectric material where structural domains of the same unit cell metric appear although one order of magnitude larger

than in $\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{NbO}_3$. From the nanometric size of the structural domains observed in the relaxor material at room temperature (below T_f), one could assume a direct correspondence between the PNRs and the observed nanodomains. However, the analysis of the structural evolution of the X ray diffraction data with the temperature shows that the structure keeps distorted above the temperature from which the material behaves as paraelectric ($T > 542$ K). It indicates that the polar regions responsible for the relaxor character emerge in a structure phase which is already distorted and therefore, the presence of PNRs should not be identified with the observed structural domains of nanometric size, but they should not be larger than the observed structural domains.

In the $\text{Na}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{NbO}_3$ sample, 20% of A-vacancy positions is present. From the X ray diffraction data recorded at room temperature, the very low relative intensity of the superstructure diffraction maxima indicative of the orthorhombic symmetry suggests the material has pseudocubic symmetry presenting a very small lattice distortion. This is in agreement with the microstructure observed by TEM, where only isolated areas restricted to a few unit cells show the contrast corresponding to the Q-like phase, the main contrast of the crystals corresponding to a pseudocubic lattice. The effect of the increasing vacancy concentration is to further reduce the correlation length together with a lowering in the values of the dielectric constant at the maximum. The relaxation observed in the dielectric constant by the introduction of 20 % of A-vacancy positions provokes a lack of interaction between the polar moments which does not follow neither the Vogel-Fulcher law nor it follows Arrhenius behaviour. This change in the relaxation dynamics indicates the absence or strong decrease of correlation among the PNRs even at the lowest temperatures. Correlation between PNRs does not much increase by applying an electric field.

Our findings in the $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ system show that a gradual and smooth decay of the permittivity maximum temperature occurs when increasing dopant concentration from $T_c =$

633 K for the pure sodium niobate to $T_m=240$ K for the $x = 0.4$ through $T_c=543$ K, $T_c=448$ K and $T_m=344$ K for the $x = 0.1$, $x = 0.2$ and $x = 0.3$ compositions, respectively. The temperature at maximum of K' as a function of the Sr concentration between $x = 0$ and the limit of the solid solution $x = 0.4$, showed a linear behaviour.

Tuning of the room temperature electrical properties from antiferroelectric ($x = 0, 0.1$) to paraelectric behaviour ($x = 0.4$) through the stabilization of both, a ferroelectric ($x = 0.2$) and a relaxor ferroelectric material ($x = 0.3$), occurs in the system as a consequence of the structural variation and the continuously changeable vacancy concentration and that makes $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\square_{x/2}\text{NbO}_3$ a clear example of selecting the desired final electrical properties by introducing the adequate compositional modifications. This work has given rise to a Spanish patent request (No. P200802216)

IV.2B $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

The analysis of the room temperature X ray diffraction data corresponding to the $x = 0.8$ composition indicates the formation of a single phase with TTB-derived structure.

TTB oxides compose a large and extensively studied family of materials. One of them is the barium strontium sodium niobate system $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BSNN) which has attracted much attention as a system with large electrooptic effect. Both, the ferroelectric properties and the structural aspects of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN), which is one of the end members in the BSNN system, have been studied extensively using different diffraction and imaging techniques. The study of the other end member of the system, $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (SNN), has received less attention, especially in what structural aspects refers. Given the technological relevance of the system, we have carried out a detailed structural study and the exhaustive electric characterization of the $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ material between 100 and 750 K. In addition, comparison is done with the barium homologue compound.

The structural references provided in the literature for $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ single crystals describe this crystal phase as an orthorhombic cell with parameters $a_{\text{ORT}} \approx b_{\text{ORT}} \approx 1.75$ nm and $c_{\text{ORT}} \approx 0.389$ nm ($\sqrt{2} \times a_{\text{TTB}} \times \sqrt{2} \times a_{\text{TTB}} \times c_{\text{TTB}}$, where TTB refers to the basic TTB unit cell) similar to that of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. However, the use of powder X ray and neutron diffraction in combination with transmission electron microscopy has revealed the formation of a superlattice structure of the orthorhombically distorted TTB unit cell previously described. The analysis of the X ray diffraction and the neutron diffraction data indicates the formation of an orthorhombically distorted TTB-type unit cell, space group $Im2a$ (No.46) and cell parameters $a = 3.4986(3)$ nm, $b = 3.4934(3)$ nm y $c = 0.7791(5)$ nm ($2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2\sqrt{2}a_{\text{TTB}} \times 2c_{\text{TTB}}$) for $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ at room temperature. The same lattice periodicity was previously described for the low temperature phase of the ferroelectric material $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

The superstructure consists of four orthorhombic unit cells of approximate dimensions 1.7 nm \times 1.7 nm \times 0.4 nm ($\sqrt{2} \times a_{\text{TTB}} \times \sqrt{2} \times a_{\text{TTB}} \times c_{\text{TTB}}$), one displaced in respect to the other by a vector $\frac{1}{2}$ $[001]$ along both $[100]_{\text{ORT}}$ and $[010]_{\text{ORT}}$ directions. The ordered displacement of 1.7 nm \times 1.7 nm \times 0.4 nm block by a vector $\frac{1}{2}$ $[111]$ gives rise to a periodic antiphase boundary every 1.7 nm which originates the doubling of a and b orthorhombic axes as well as the c axis. This ordered displacement takes place in the crystal between 100 and 600 K for $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ unlike $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ where the irregular arrangement of the antiphase boundaries gives rise to an incommensurate structure at room temperature.

In addition, the analysis of the neutron and the X ray diffraction data recorded at room temperature for $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ indicates the tendency to a disordered cationic distribution of Sr and Na atoms in the square (A1) and pentagonal (A2) sites of the TTB skeleton. The presence of Sr atoms in the A1 sites, which are only occupied by Na atoms in the Ba compound, can be interpreted as the trend of Sr and Na atoms to be located preferably in the perovskite-type

tunnels (square, A1 sites). The remaining Na and Sr atoms occupy the largest pentagonal A2 sites. Size similarity between Na and Sr atoms can be the cause of the disordered distribution, as opposite to BNN, where Ba atoms show clear preference for the largest A2 sites.

The electric characterization performed reveals the ferroelectric character of $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ at room temperature. However, the material turns into relaxor ferroelectric ($T_m = 240$ K) below T_c (518 K) which suggests a re-entrant behaviour for $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. The re-entrant behaviour in polar dielectric systems has been described as a phenomenon associated to the breaking of the ferroelectric long range interactions on cooling due to the formation of PNRs within the ferroelectric phase. The interaction of PNRs gives rise to the frequency dependent maximum of the dielectric constant. In $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, lattice disorder coming from the random distribution of Na and Sr atoms in the A1 and A2 sites of the TTB skeleton, allows the creation of PNRs and, consequently, the possibility of their interaction as temperature decreases.

Stabilization of the low temperature incommensurate phase has been proposed as the structural origin of the re-entrant behavior in the case of the $(\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39})_5\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ oxide with TTB related structure. However, the characterization we have performed by transmission electron microscopy in the $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ material does not reveal the presence of incommensurability in the structure in the temperature range 100-600 K, showing no differences between the SAED pattern recorded at 100 K and that obtained at room temperature. In addition, the structural information obtained from the analysis of the neutron diffraction data recorded at 100 and 300 K reveals that there are not significant structural differences between both temperatures, which confirms the fact that no macroscopic structural changes take place across T_m . (240 K) for $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

The lack of long-range dipole interaction observed on cooling for $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ should have its origin in the occurrence of small atomic displacements as temperature decreases which

cause the disturbance in the interaction of the ferroelectric dipoles. The structural information obtained from the analysis of the neutron diffraction data at room temperature reveals a high value of the thermal factor for the Sr and Na cations located at the pentagonal sites (A2 sites). This fact could be interpreted as a sign of the high delocalization of these small cations in the large pentagonal sites. The decreasing of the thermal factor as a consequence of the temperature drop and, consequently, the tendency of these cations to be more localized in their corresponding atomic position at low temperature, could be the cause of slight local variations in the Sr/Na-O atomic distances in the unit cell. In this sense, these small structural modifications could promote slight variations of the polarization in the unit cell which could be the origin of the lack of long-range dipole interactions, giving rise to the dispersive-relaxor character observed on cooling.

Above room temperature, the material undergoes a ferroelectric-paraelectric phase transition ($T_c=518$ K). The structural characterization performed by X ray diffraction and transmission electron microscopy as temperature increases indicates the material preserves the metric of the room temperature supercell above T_c ($2\sqrt{2}a_{TTB} \times 2\sqrt{2}a_{TTB} \times 2c_{TTB}$) although its paraelectric character indicates that is the centrosymmetric *Imma* space group (No. 72) which better describes the structure of this material. Finally, the material stabilizes a high temperature phase above 680 K which can be described as the basic TTB unit cell, space group $P4/mbm$ (No. 127) and cell parameters $a = b = 1.2432$ (6) nm y $c = 0.3898$ (2) nm.

IV.3 NaNbO₃-NaTaO₃ system

As established in section IV.1, the ferroelectric character of NaNbO₃ can be induced by partial substitution of Nb by isovalent cations. Previously reported studies on the NaNb_{1-x}Ta_xO₃ system show the formation of ferroelectric materials from a threshold composition ($x \geq 0.55$), while antiferroelectric character seems to persist for lower dopant

content. In these studies, information concerning the structural characterization of the different $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ materials is quite limited, the electric characterization being the main motivation of these investigations. The only structural data reported in the literature concerning this system indicates the formation of an orthorhombically distorted perovskite-type unit cell ($a \approx c \approx \sqrt{2}a_c$ y $b \approx a_c$) in the whole composition range, where a significant drop of the orthorhombic distortion is observed for the $x = 0.6$ composition. However, no explanation has been given to such behavior or to the discontinuity observed in the electric properties.

In this sense, we have carried out the structural and electric characterization of the $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ system in the whole composition range trying to establish the correlation between the variations in dielectric behavior and the structural modifications observed as a consequence of the doping process.

The study performed by powder X ray diffraction and transmission electron microscopy reveals that the stabilization of the ferroelectric twofold superstructure in $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ system occurs through the intergrowth of structural domains of both, an antiferroelectric P-like phase ($\sqrt{2}a_c \times 4a_c \times \sqrt{2}a_c$, $Pbma$) and the ferroelectric Q-like phase ($\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$, $P2_1ma$) in the composition range $0 \leq x \leq 0.33$, where the relative amount of Q-like domains increases as the dopant content increases. The formation of the Q-like phase at room temperature as main phase (95.4%) is observed for the $x = 0.4$ composition and the electric characterization confirms its ferroelectric character at room temperature ($T_c = 469$ K, on heating). In this sense, the substitution of 40% Nb by Ta in $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ could generate analogue electrical properties than the partial substitution of Na by alkaline or alkaline-earth elements in the A sublattice of the perovskite-type cell. However, in the case of the $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ system, the formation of the room temperature ferroelectric phase requires high dopant concentration (40%) in contrast with the 2%, 5% or 10% needed for Li, K or Sr doped materials,

respectively. Size similarity between Nb^{5+} and Ta^{5+} cations suggests that no significant distortion is generated as a consequence of the doping process and, therefore, a high dopant concentration seems to be necessary to provoke the structural distortion which forces the loss of the fourfold superstructure in the $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ system.

For $x \geq 0.66$, the analysis of the room temperature X ray diffraction data indicates the stabilization as a single phase of a paraelectric R-like phase ($\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$, $Pcmn$) isostructural to the room temperature R phase of NaTaO_3 . The transmission electron microscopy study performed has also revealed that crystals in the $0.66 \leq x < 1$ composition range are constituted by structural domains of the R-like phase oriented in the three perpendicular directions.

The analysis of the X ray diffraction data in combination with the study by transmission electron microscopy shows that the structural transition between the Q-like phase and the R-like phase in $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ system occurs through the coexistence of both phases in the $0.4 \leq x \leq 0.6$ composition range. The high resolution transmission electron microscopy characterization of these materials reveals that crystals are constituted by structural domains with orthorhombic symmetry and cell parameters $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$, although the structural analysis by the Rietveld method of the room temperature X ray diffraction data indicates that, in fact, the coexistence of two phases with orthorhombic symmetry and the same unit cell metric, a Q-like phase and a R-like phase, occurs in the $0.4 \leq x \leq 0.6$ interval. The relative concentration of the Q-like phase decreases as a result of the increase of Ta content and, simultaneously, an increase of the R-like phase concentration is observed, giving rise to the structural transition between the two phases in the $0.4 \leq x \leq 0.6$ composition range.

The term *morphotropic phase boundary* (MPB) has been referred to a composition or composition range of the phase diagram of ferroelectric systems in which transition between two different phases takes place through the coexistence of both phases or through the

stabilization of a lower symmetry phase, dielectric properties corresponding to the materials closer to or within the MPB being enhanced. The electric characterization performed in $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ system reveals a strong dopant content dependence of the dielectric properties for the materials in the $0.4 \leq x \leq 0.6$ composition range, where the highest values of the maximum of the dielectric constant, as well as the highest values of the dielectric constant at room temperature, are observed for the materials in this composition interval. In this sense, and from the results obtained by the structural and the electric characterization performed in $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ system, the formation of a MPB can be considered in the $0.4 \leq x \leq 0.6$ composition range.

The analysis of the X ray diffraction data recorded as temperature increases for the $x = 0.4$ composition indicates that the material undergoes a structural phase transition to a paraelectric high temperature R-like phase ($\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$, $Pcmn$) at T_c . From the analysis of the structural evolution with the temperature, a clear parallelism can be established between the structural change observed as the temperature increases and the structural variation produced as a consequence of the doping process for the materials in the MPB interval ($0.4 \leq x \leq 0.6$). In this sense, the increment of dopant content seems to have a similar effect on the stability of the R-like phase than that produced by the heating process, since the direct consequence of both actions is the trend to the stabilization of the R-like phase.

The electric characterization of the $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ system shows that the $K'(T)$ curves corresponding to the materials with composition $x \leq 0.45$ present a pronounced temperature hysteresis that, as drawn from their structural characterization, can be related to the structure evolution with the temperature. The analysis of the X ray diffraction data recorded as temperature increases for different compositions in the $0.1 \leq x \leq 0.45$ indicates that the materials undergo a structural phase transition to a paraelectric high temperature R-like phase ($\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$, $Pcmn$) at their corresponding T_c . However, on cooling, this high temperature

R-like phase remains stable and, therefore, the dielectric constant maximum associated to the structural transition is moved down to lower temperatures, causing the temperature hysteresis of the $K'(T)$ curve. The analysis of the corresponding $K'(T)$ curves reveals that the temperature hysteresis increases as Ta content increases in the $0.1 \leq x \leq 0.45$ interval. This fact indicates that the high temperature R-like phase tends to enlarge the temperature range in which remains stable as the dopant concentration increases to, finally, become stable as the room temperature main phase for $x = 0.5$ composition where the temperature hysteresis vanishes.

Previous studies in this system indicate a dramatic drop of T_c for materials with composition $x \geq 0.55$ that has been also observed in the $K'(T)$ curves recorded on heating in this study for materials with composition $x \geq 0.5$. However, no explanation has been given for such behavior and there is no mention of the temperature hysteresis observed in the $K'(T)$ curves for the materials in the $0.1 \leq x \leq 0.45$ composition range in these studies.

The structural and electric characterization that we have performed in the $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ system suggest that both, the abrupt decrease of T_c observed in the $K'(T)$ curves recorded on heating for $x \geq 0.5$, as well as the temperature hysteresis in the $0.1 \leq x \leq 0.45$ composition range, could be related to the relative stability of the Q-like and R-like phases at room temperature. In this sense, the drop of T_c in the $K'(T)$ curves on heating for $x \geq 0.5$ seems to be associated to the presence of the R-like phase as the main phase at room temperature. Moreover, the gradual variation of T_c on cooling for the materials in the $0.1 \leq x \leq 0.45$ composition range occurs as a result of the tendency of the high temperature R-like phase to remain stable as temperature decreases, showing that a minimum dopant concentration ($x = 0.5$) is necessary to achieve its stabilization at room temperature.

The dramatic drop of T_c observed on heating has been associated in previous studies to a discontinuity in the electric behavior of the $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ system, compounds in the

$0.1 \leq x \leq 0.5$ interval being antiferroelectric and ferroelectric in the ($0.55 \leq x \leq 0.9$) composition range. However, our findings have shown ferroelectric character for the $x = 0.4$ and 0.45 compositions, as well as paraelectric character for $x \geq 0.5$ materials, at room temperature. The presence of structural domains corresponding to the antiferroelectric P-like phase for materials in the $0.1 \leq x \leq 0.33$ interval suggests that the antiferroelectric character of the system should be limited to this composition range but structural domains of the Q-like phase, which relative concentration increases as Ta content increases, are also present in the crystals and this fact could give rise to a certain ferroelectric response for this interval.

The structural characterization performed by combining high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) with Z-contrast high resolution scanning transmission electron microscopy (Z-contrast HSTEM) for the materials in the $0.4 \leq x \leq 0.6$ composition range shows the presence of extended structural defect with the appearance of antiphase boundaries associated to an inhomogeneous distribution of Nb and Ta atoms in the B sublattice of the perovskite type structure. In this sense, the analysis of the Z-contrast HRSTEM images indicates a trend towards a preferential distribution of Nb^{5+} and Ta^{5+} cations in the B sublattice of the perovskite type structure, where Ta rich planes alternate with Nb rich planes along the [010] direction of the orthorhombic $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$ unit cell. No compositional differences between regions with or without defects have been observed, the chemical composition being always in agreement with the nominal one.

Cationic order in both, the A and B sublattices of the perovskite-type structure, is a common feature due to the high diversity of elements that can be accommodated in the different sublattices. The rock-salt type distribution is preferably adopted in the 1:1 ordered situations. However, the trend towards a layered disposition in the B sublattice is rare in perovskites and has been only described for $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ compound. In the case of the $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ materials, size similarity as well as the comparable value of electronegativity between Nb^{5+}

and Ta^{5+} seem to prevent the rock salt distribution in the material. However, significant differences can be found between both cations concerning their octahedral environment location, Ta cations retaining its on-site position unlike Nb cations which show a tendency to be in off-center position and this different behavior seems to be the driving force for the layered disposition in alternated (010) planes to occur in the $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ materials.

The presence of extended structural defects in areas of the crystals where the cation order distribution takes place suggests that the inhomogeneous distribution of Nb and Ta provokes structural stress which is minimized by the formation of APBs in a quasi periodic disposition. As a consequence, the observed order in alternated (010) planes is broken each 3-4 unit cells along the $[101]$ direction by the presence of APB $\frac{1}{2} [010]$.

The electric characterization performed in $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ materials in the $0.4 \leq x \leq 0.6$ composition range indicates that the presence of extended structural defects does not affect the dielectric behavior for these materials, at least in the extension they occur in the crystals. However, the ordered layered disposition in the B sublattice could be artificially obtained by means of the preparation of thin film superlattices and the possibility of growing NaNbO_3 - NaTaO_3 superlattices could give rise to dielectric properties which differ from those exhibited for the bulk material as a consequence of the forced cationic order.

IV.4 Conclusions

Controlling the chemical composition which induces the adequate structural changes is the clue for understanding and tuning the dielectric properties. In this sense, we have carried out the study of both, the NaNbO_3 - SrNb_2O_6 and NaNbO_3 - NaTaO_3 systems. X-ray diffraction, transmission electron microscopy and dielectric measurements have been used to obtain a complete knowledge of the structural and microstructural evolution of these systems in correlation with the dielectric behavior as a result of the doping process.

Anexo A

Técnicas Experimentales Empleadas

A.1 Análisis Químico

La composición catiónica media de las muestras monofásicas ha sido determinada por análisis de microsonda mediante un espectrómetro de rayos X de dispersión de longitudes de onda (*wavelength-dispersive spectrometer*, WDS) modelo “Super Probe” JEOL 8900 M con cinco espectrómetros (cinco canales) de dispersión de longitud de onda, aplicando un voltaje de 20 kV y una corriente de 50 μ A sobre un diámetro de 5-10 μ m de la muestra.

La relación catiónica Sr/Nb y Ta/Nb en cada cristal se determinó por espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (*X-ray Energy Dispersion Spectroscopy*, XEDS) empleando distintos microscopios electrónicos. Así, se ha empleado un microscopio electrónico PHILIPS CM20 FEG Super Twin electron dotado con un analizador por dispersión de energías de rayos X modelo EDAX DX4 y un microscopio JEOL JEM300FEG y un microscopio JEOL 2000FX equipados ambos con un sistema de microanálisis de rayos X ISIS 300 (Oxford Instruments) con un detector modelo LINK “Pentafet”.

A.2 Caracterización Estructural

A.2.1 Difracción de rayos X de polvo

La caracterización de los materiales por difracción de rayos X de polvo a temperatura ambiente y de alta temperatura se ha efectuado en el *C. A. I. de Difracción de rayos X* de la UCM.

Los diagramas de difracción de polvo a temperatura ambiente de los diferentes materiales sintetizados se han recogido en un difractómetro X'Pert PRO ALPHA1 de

Panalytical equipado con un monocromador primario de Ge curvo y un detector X'Celerator.

Los datos de difracción de rayos X de polvo a temperaturas superiores a temperatura ambiente se han obtenido en un difractómetro X'Pert PRO θ - θ de Panalytical, dotado de un detector X'Celerator y un filtro β de Ni con radiación Cu-K α . Se empleó una cámara de alta temperatura modelo HTK1200 (Anton Paar) trabajando en atmósfera de aire. Los difractogramas se han recogido para valores de 2θ entre 5° y 135° , con un paso de 0.008 y 0.033 grados por segundo a temperatura ambiente y alta temperatura, respectivamente, y un tiempo de recogida de 500 segundos por paso.

Los diagramas de difracción de rayos X a baja temperatura se recogieron en el *Servicio General de Apoyo a la Investigación (S. E. G. A. I) de Difracción de rayos X* de la universidad de La Laguna (Tenerife). Los diagramas de rayos X se han recogido en un difractómetro X'Pert PRO ALPHA1 de Panalytical equipado con un monocromador primario de Ge curvo y un detector X'Celerator. Se empleó una cámara TTK450 (Anton Paar) refrigerado con nitrógeno líquido en vacío.

El análisis de los datos recogidos se ha llevado a cabo mediante el método Rietveld empleando el paquete de programas FullProf [1].

A.2.2 Difracción de neutrones

Los datos de difracción de neutrones se han recogido en el *Instituto Laue Langevin* (ILL) en Grenoble. Los estudios de difracción de alta resolución en polvo se realizaron entre 100 y 300 K en el difractómetro D2B, con una longitud de onda de 0.15405 nm. Los datos se han analizado por el método Rietveld utilizando el paquete de programas Fullprof [1].

A.2.3 Difracción de electrones de área seleccionada y microscopia electrónica de alta resolución

El estudio de los materiales por difracción de electrones y microscopia electrónica de transmisión de los materiales se ha realizado en el *C. A. I. de Microscopia Electrónica* de la UCM.

La preparación de las muestras se ha realizado moliendo una pequeña cantidad de éstas en un mortero de ágata, dispersándolas en n-butanol mediante un aparato de ultrasonido y depositando una gota de dicha dispersión sobre una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro recubierta de una película de polivinil-formal sobre la que se ha depositado una película de carbono.

El estudio de los materiales mediante difracción de electrones de área seleccionada (SAED) a temperatura ambiente se llevó a cabo con un microscopio electrónico JEOL 2000FX, con una tensión de aceleración de 200 kV. Este microscopio está dotado de un portamuestras con entrada lateral de doble inclinación de $\pm 45^\circ$ en las dos direcciones, con un poder de resolución de 3.1 Å entre puntos y 2.2 Å entre líneas. El microscopio lleva acoplado un sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X Link ISIS 300.

Para la obtención de los diagramas SAED por encima de temperatura ambiente se utilizó un portamuestras JEOL, EM-SHTH2, con entrada lateral de doble inclinación ($\pm 45^\circ$ en la dirección x , y $\pm 10^\circ$ en la dirección y) dotado con un sistema de calentamiento que permite alcanzar temperaturas de hasta 1073 K con un controlador de temperatura modelo HESHU2 (JEOL), empleando rejillas de wolframio.

Los diagramas SAED a temperaturas inferiores a temperatura ambiente se han registrado en un microscopio electrónico de emisión de campo (FEG) Philips CM200 con tensión de aceleración 200 kV dotado de un portamuestras GATAN, 636-DH, con

entrada lateral, de doble inclinación ($\pm 45^\circ$ en la dirección x , y $\pm 30^\circ$ en la dirección y) que permite alcanzar temperaturas de hasta 77 K utilizando nitrógeno líquido como refrigerante.

Para el estudio por microscopia electrónica de alta resolución (HREM) se utilizó un microscopio electrónico de emisión de campo (FEG) JEOL 300FEG con tensión de aceleración 300 kV, dotado de portamuestras de doble inclinación que permite un giro máximo de $\pm 20^\circ$. El poder de resolución es de 1.7 Å entre puntos.

El análisis y procesado de las imágenes HRTEM se ha realizado empleando el programa *Digital Micrograph (version 3.9.0 by Gatan software Team)* [2]

La interpretación de las imágenes de alta resolución se ha realizado con ayuda de imágenes simuladas a partir de un determinado modelo estructural empleando un programa basado en el programa original SHRLI (*Simulated High Resolution Lattice Image*) escrito por M. O'Keefe [3]. El programa realiza la simulación de una imagen considerando una serie de parámetros que proporciona el usuario y que aportan información referente a la muestra (naturaleza, espesor u orientación) y al microscopio electrónico (coeficientes de aberración cromática y esférica, longitud de onda, variación de las condiciones de foco o el radio de apertura de objetivo). La simulación de las imágenes en este trabajo se ha realizado empleando el paquete de programas MacTempas (*Mac TEM processing and simulation*) que ha sido desarrollado sobre la base del programa original SHRLI.

A.2.4 Microscopia electrónica de alta resolución en modo barrido en condiciones de contraste Z.

Caracterización de los materiales por HRSTEM en contraste Z

El estudio de los materiales por microscopia electrónica de alta resolución en modo barrido (HRSTEM) en condiciones de contraste Z se ha realizado en el *Electron Microscopy Center ETH Zürich* (EMEZ) del Swiss Federal Institute of Technology en colaboración con el Dr. Frank Krumeich.

La preparación de las muestras se ha realizado moliendo una pequeña cantidad de éstas en un mortero de ágata, dispersándolas en etanol y depositando una gota de dicha dispersión sobre una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro recubierta de una película de polivinil-formal sobre la que se ha depositado una película de carbono. La posible presencia de contaminación orgánica (hidrocarburos) tanto en el portamuestras como en la muestra se eliminó a través de la exposición a un plasma de baja energía durante 15 sg, que permite eliminar la contaminación orgánica sin producir cambios estructurales o variaciones en la composición química de la muestra.

Las imágenes HRSTEM en condiciones de contraste Z y las correspondientes imágenes HRTEM se realizaron en un microscopio Tecnai 30F (FEI) con tensión de aceleración 300 kV. Las imágenes HRSTEM se recogieron con un detector de altos ángulos (HAADF) con un tamaño de imagen de 1024×1024 pixel, con tiempo de barrido de 15 s y empleando una longitud de cámara de 200 mm.

Descripción de la técnica HRSTEM en condiciones de contraste Z

La microscopia electrónica de alta resolución HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) así como la microscopia electrónica de transmisión de alta resolución en modo barrido, HRSTEM (*High Resolution Scanning Transmission*

Electron Microscopy) son dos técnicas que constituyen una herramienta fundamental en el estudio de la estructura atómica de los materiales

En el caso de HRTEM, un haz de electrones paralelo y monocromático incide sobre un área del cristal orientado a lo largo de un eje de zona determinado. Los electrones difractados en un estrecho ángulo sólido son recogidos y focalizados por la lente objetivo y, a continuación, el sistema de lentes del microscopio transfiere dicha información hasta el detector (figura A.1). De esta forma se obtiene una imagen coherente. La mayor limitación en la determinación estructural mediante esta técnica es que el contraste observado en las imágenes HRTEM no puede ser directamente interpretado en términos de un modelo estructural cristalino ya que las aberraciones de las lentes electromagnéticas del microscopio, así como los procesos de difracción múltiple y absorción influyen directamente sobre el contraste de la imagen [4].

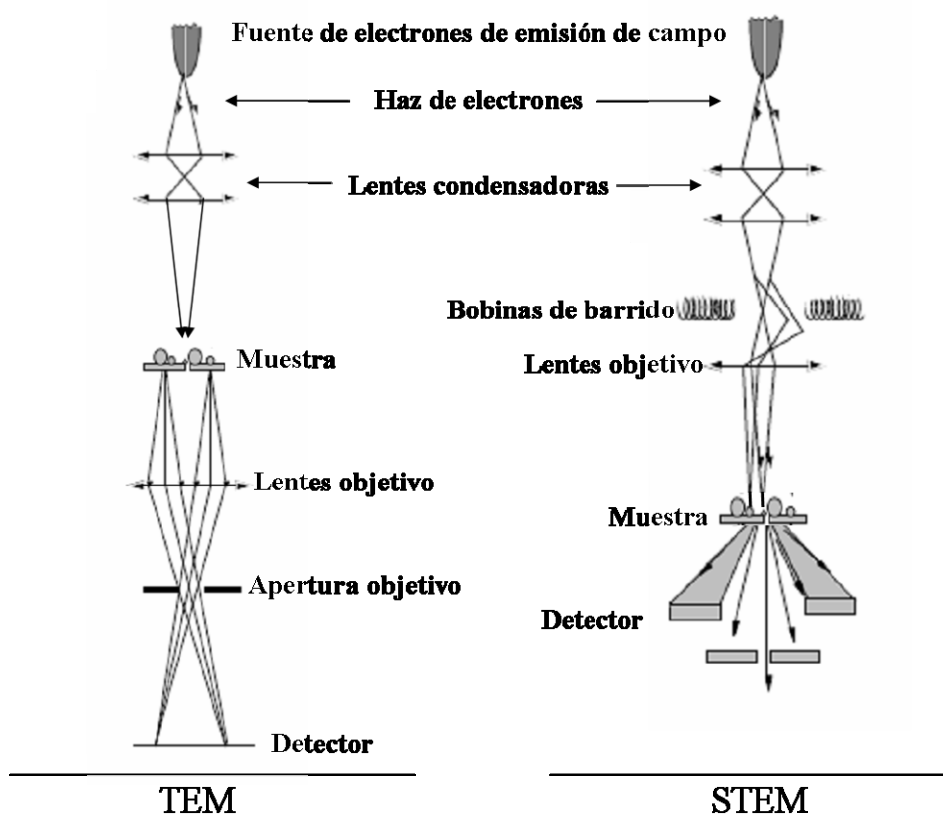


Figura A.1 Diagrama esquemático de la formación de la imagen en TEM y STEM.

En el caso de la obtención de imágenes de alta resolución HRSTEM, un haz de electrones se focaliza directamente en la superficie del cristal orientado a lo largo de un eje de zona concreto. El haz, cuyo diámetro es comparable a las distancias interatómicas del cristal, se desplaza a lo largo de su superficie dando lugar a la difracción de los electrones (figura A.1). Empleando un detector circular de alto ángulo HAADF (*High Angle Annular Dark Field*) concéntrico al eje del haz incidente (eje óptico) es posible conseguir que únicamente los electrones dispersados por la muestra con alto ángulo de difracción se recojan en el detector, evitando que la imagen se forme a partir de electrones que satisfacen la ley de Bragg y, por tanto, sólo la dispersión incoherente de Rutherford contribuye a la imagen (figura A.2). La intensidad debida a la dispersión de Rutherford es altamente dependiente de la composición a través de la relación $I \propto Z^2$, siendo Z el número atómico. El resultado es la obtención de imágenes incoherentes con resolución atómica donde la intensidad de cada columna de átomos en la imagen aporta información directa sobre su composición química [5-10]. Debido a la dependencia del número atómico, Z , estas imágenes se denominan imágenes de contraste Z , traducido del término inglés *Z-contrast image*.

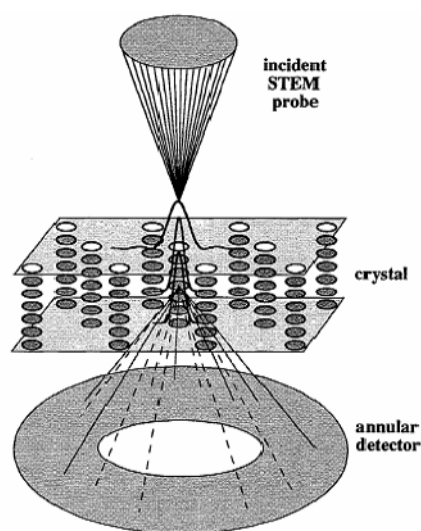


Figura A.2 Diagrama esquemático de la formación de la imagen bajo condiciones de contraste Z en STEM. Figura tomada de la referencia [9].

Es importante señalar que la obtención de imágenes HRSTEM en condiciones de contraste Z implica que la intensidad total que llega hasta el detector depende únicamente de la intensidad incidente en cada posición atómica, que difracta una pequeña fracción de dicha intensidad al detector. En este sentido, el ángulo interno del detector debe ser suficientemente grande como para que la señal que recoge sea mayoritariamente debida a la difracción inelástica, permitiendo obtener información, a partir de la relación de intensidades de la imagen, de la composición química del material.

Como consecuencia de su proceso de formación, las imágenes obtenidas mediante HRSTEM en condiciones de contraste Z pueden ser interpretadas directamente. Así, las variaciones de espesor en el cristal no afectan a la forma que presenta la imagen, observándose únicamente una modificación en su escala de intensidad de contraste ya que la intensidad dispersada por cada columna de átomos será mayor a medida que aumente el número de átomos que contribuyen a la dispersión de la energía en cada columna. En el mismo sentido y considerando que para obtener resolución atómica en HRSTEM es necesario trabajar con un haz altamente focalizado sobre la muestra, la variación en el valor del foco provoca que se modifique la forma del haz focalizado sobre la superficie de la muestra lo que da lugar a que se pierda la condición óptima que permite obtener resolución y, como consecuencia, la imagen comienza a ser borrosa y por tanto no interpretable. Ambos hechos constituyen una gran ventaja frente a la interpretación de las imágenes obtenidas por HRTEM, cuya mayor limitación, como se ha indicado anteriormente, es la imposibilidad de la interpretación directa del contraste en términos de un modelo estructural cristalino.

A.3 Caracterización Eléctrica

A.3.1 Preparación del material cerámico

Aunque las propiedades de un material policristalino ferroeléctrico están determinadas principalmente por su composición química y su estructura, su aplicación está condicionada a la posibilidad del material a ser conformado como cerámica. Las cerámicas son materiales policristalinos inorgánicos obtenidos por sinterización o cocción lo que permite controlar tanto su porosidad como su tamaño de grano. En el caso de un material no sinterizado, la escasa ligadura entre los granos hace que el material sea mecánicamente débil y, además, la elevada porosidad afecta negativamente a las propiedades dieléctricas ya que las pérdidas dieléctricas y la resistividad dependen de la humedad atrapada entre los poros.

Los materiales policristalinos obtenidos por el método cerámico fueron compactados mediante prensado uniaxial de $8 \text{ Ton}\cdot\text{cm}^{-1}$ para obtener pastillas de 13 mm de diámetro y 1-3 mm de espesor. Para aumentar la compactación de las pastillas, el proceso de compactación se realizó a vacío, acoplando una rotatoria al molde empleado. Estas pastillas, denominadas “cerámicas en verde” se sinterizaron mediante tratamiento térmico durante 12 horas en crisoles de platino a la temperatura de síntesis correspondiente a cada material y se enfriaron hasta temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento controlada de 1.5 Kmin^{-1} . Como resultado del proceso de sinterizado se obtuvieron cerámicas de baja porosidad que se caracterizaron mediante difracción de rayos X de polvo para asegurar que no se habían producido cambios estructurales o segregaciones de fase en los procesos de compactación y de sinterización. El grado de densificación alcanzado para los materiales se evaluó mediante la técnica de inmersión en agua destilada, calculando la densidad de cada

cerámica mediante el principio de Arquímedes. En todos los casos se obtuvieron cerámicas con un grado de densificación superior al 97% y, por tanto, se obtuvieron materiales cerámicos de elevada densidad. El espesor de las cerámicas se disminuyó mediante devastado manual hasta obtener valores de 100-900 μm , obteniendo una superficie pulida. Las cerámicas se limpiaron con acetona mediante un aparato de ultrasonido y se secaron en estufa ($T = 373 \text{ K}$). Finalmente, se utilizó como electrodo pintura de oro (Dupont QG 150) sinterizada a 1123 K.

A.3.2 Caracterización dieléctrica de los materiales

Las propiedades dieléctricas de los materiales de los sistemas $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$ y $\text{NaNbO}_3\text{-NaTaO}_3$, a excepción de las muestras de composición nominal $\text{NaNb}_{0.2}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_3$ y $\text{NaNb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$, se han realizado en colaboración con el Dr. Ricardo Jiménez en el Departamento de Materiales Ferroeléctricos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC).

Las propiedades dieléctricas se han medido en un analizador de impedancia HP 4284a. Las medidas se realizaron en función de la temperatura en el intervalo 80-750 K a frecuencias de medida seleccionadas entre $10^2\text{-}10^6 \text{ Hz}$.

Los ciclos de histéresis de polarización frente a campo eléctrico (P vs E) se obtuvieron mediante un sistema casero basado en la técnica de masa virtual. Las curvas fueron obtenidas aplicando pulsos sinusoidales de alto voltaje con una frecuencia de 0.1 Hz mediante la combinación de un sintetizador/generador de funciones HP3325B y un suministrador de corriente/amplificador operacional bipolar (TREK 10/40 A).

El coeficiente piroeléctrico de las muestras en función de la temperatura se midió usando una modificación del “método directo” que tiene en cuenta la derivada de la temperatura local [11]. Este método permite determinar el coeficiente piroeléctrico total a cada temperatura minimizando el efecto de la liberación de la carga atrapada y el

aumento de la conductividad en la muestra al aumentar la temperatura. Previamente a la medidas piroeléctricas, las muestras fueron polarizadas a 393 K aplicando una onda sinusoidal de baja frecuencia (0.01 Hz) con un voltaje de amplitud suficientemente elevado para producir la saturación del ciclo. Tras la polarización, la muestra se mantuvo en condiciones de cortocircuito durante 24 h.

Las propiedades dieléctricas en el caso de las muestras de composición nominal $\text{NaNb}_{0.2}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_3$ y $\text{NaNb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$ se realizaron en colaboración con el Dr. M. Dawber y el grupo de investigación del Prof. Jean-Marc Triscone en el Département de Physique de la Matière Condensée Physics de la Universidad de Ginebra. Las medidas se realizaron empleando un analizador Novocontrol Alpha en función de la frecuencia (10^2 - 10^6 Hz) entre 4.2 y 300 K utilizando He líquido como refrigerante.

A.4 Caracterización Magnética

La caracterización magnética se ha llevado a cabo en un magnetómetro SQUID Quantum Design, MPMS-XL, con el objeto de determinar la posible presencia de Nb(IV) en las muestras del sistema $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$). El aparato opera en el intervalo de temperaturas entre 2 a 400 K, generando un campo magnético máximo de $\pm 5 \times 10^4$ Oe.

Bibliografía

- [1] Rodríguez-Carvajal, J.; Roisnel, T. (1999); FullProf, WinPLOTTR and accompanying programs at [http:// www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htmf](http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htmf).
- [2] Gatan Software, <http://www.gatan.com/resources/scripting/demo/index.php>
- [3] O'Keefe, M. A.; Buseck, P. R.; Ijima, S. *Nature* **1978**, 274, 322
- [4] O'Keefe, M. A. *Ultramicroscopy* **1992**, 47, 282
- [5] Kirkland, J.; Loane, R. F.; Silcox, J. *Ultramicroscopy* **1987**, 23, 77
- [6] Kirkland, J.; Loane, R. F.; Kirkland E. J.; Silcox, J. *Acta Cryst.* **1988**, A44, 912
- [7] Pennycook, S. J.; Jesson, D. E. *Phys. Rev. Lett* **1990**, 64, 938
- [8] Pennycook, S. J.; Jesson, D. E. *Ultramicroscopy* **1991**, 37, 14
- [9] Pennycook, S. J. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1992**, 22, 171
- [10] Browning, N.D.; Chisholm, M. F.; Pennycook, S. J. *Nature* **1993**, 366,143
- [11] Jiménez, R.; Hungría, T.; Castro, A.; Jiménez-Riobóo, R. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, 41, 065408

Anexo B

Materiales Ferroeléctricos.
Aspectos Generales

Desde el descubrimiento de la ferroelectricidad en la sal Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) por Valasek en 1921 [1] se han llevado a cabo numerosas investigaciones dirigidas al estudio de nuevos materiales ferroeléctricos que han permitido el desarrollo de un gran número de dispositivos basados en sus propiedades funcionales [2]. En particular, el descubrimiento en 1945 [3] de la ferroelectricidad en el óxido BaTiO_3 marcó el origen de un importante área de investigación, aún activa en la actualidad, basada en el estudio y el desarrollo de materiales ferroeléctricos con estructura tipo perovskita. La enorme flexibilidad composicional de este tipo estructural, unida a la relativa simplicidad de su estructura, ha permitido un avance importante en la comprensión a nivel microscópico de la ferroelectricidad.

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por presentar una polarización eléctrica espontánea cuya orientación puede ser invertida mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. La polarización espontánea ocurre en el material como consecuencia de una distribución no simétrica de los átomos en la estructura que da lugar a un momento dipolar eléctrico en la celda unidad, siendo, además, una condición necesaria para que tenga lugar la separación de cargas es que el material debe presentar una celda unidad no centrosimétrica en el estado ferroeléctrico. En el caso particular de la estructura tipo perovskita, ABO_3 , en el estado ferroeléctrico y en ausencia de campo eléctrico, el centro de gravedad de la carga negativa, localizado alrededor de los átomos de oxígeno, está desplazado en la celda unidad con respecto a la carga positiva, localizada alrededor de los átomos B con alguna contribución de los átomos de A, lo que genera una polarización espontánea, P_s , en la cual al menos dos estados de orientación simétricamente equivalentes están permitidos como se muestra en la figura B.1 a modo de ejemplo para BaTiO_3 , cuya polarización espontánea se produce a lo largo del eje c de la estructura.

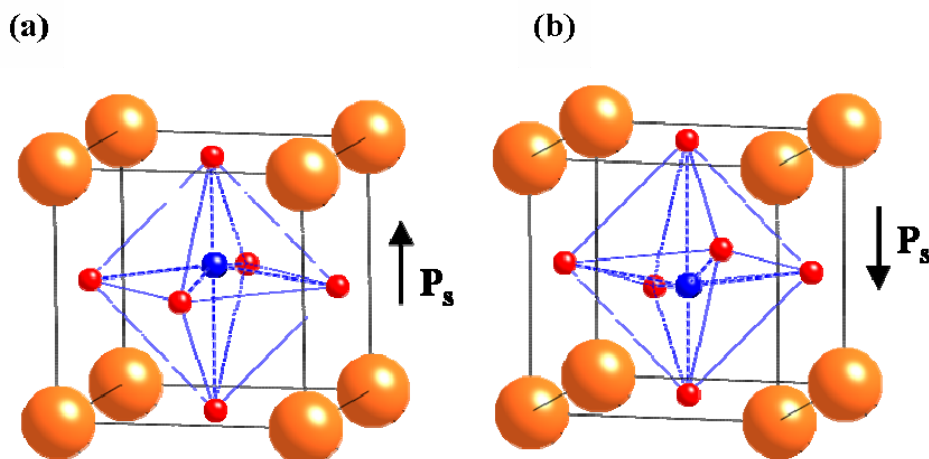


Figura B.1 Estructura de la fase ferroeléctrica de BaTiO_3 . Se muestra el desplazamiento de los cationes B respecto al centro geométrico de su entorno octaédrico BO_6 , y las dos posibles orientaciones de la polarización. (A=naranja, B=azul, O=rojo)

La polarización espontánea en el material ferroeléctrico disminuye a medida que aumenta la temperatura, desapareciendo finalmente a una temperatura crítica, denominada temperatura de Curie (T_c) en la que el material experimenta una transición estructural a una fase paraeléctrica de alta temperatura cuya celda unidad es centrosimétrica. Esta dependencia de las propiedades eléctricas en función de la temperatura, revela el carácter *piroeléctrico* de los materiales ferroeléctricos. Además, todos los materiales ferroeléctricos muestran una variación lineal en la polarización al ser sometidos a una tensión mecánica, poniendo de manifiesto su carácter *piezoeléctrico*.

B.1 Dominios ferroeléctricos. Curvas de polarización frente a campo eléctrico [4]

A pesar de la polarización espontánea que presentan los materiales ferroeléctricos, su polarización neta en ausencia de campo eléctrico es, generalmente, nula debido a que la estructura presenta diferentes direcciones equivalentes a la dirección de la polarización espontánea y por tanto, el momento dipolar en un cristal puede orientarse con la misma

probabilidad a lo largo de cualquiera de ellas. Las regiones de los cristales que presentan una misma dirección de polarización se denominan dominios ferroeléctricos y se encuentran separadas entre sí a través de paredes de dominio. Los dominios ferroeléctricos se forman para minimizar la energía total del material. En un material ferroeléctrico que transita desde su estado paraeléctrico de alta energía, la polarización espontánea generada da lugar a la formación de carga superficial. Esta carga superficial genera un campo eléctrico, denominado *campo de despolarización* (E_d), cuya orientación es opuesta a la orientación de la polarización espontánea. En el caso más sencillo en que el material ferroeléctrico transita desde una fase cúbica de alta temperatura hasta a una fase tetragonal, la energía electrostática asociada al campo de despolarización puede minimizarse a través de la formación de dominios antiparalelos (paredes de dominio a 180°) en el cristal (figura B.2a). No obstante, la formación de dominios puede ocurrir también como consecuencia del estrés mecánico que sufre el material al ser enfriado a través de la temperatura de transición ferroeléctrica dando lugar a dominios orientados perpendicularmente entre sí (paredes de dominio a 90°) (figura B.2b). La combinación de ambos efectos da lugar a una compleja microestructura cuya configuración de dominios es función de la simetría de la fase polar.

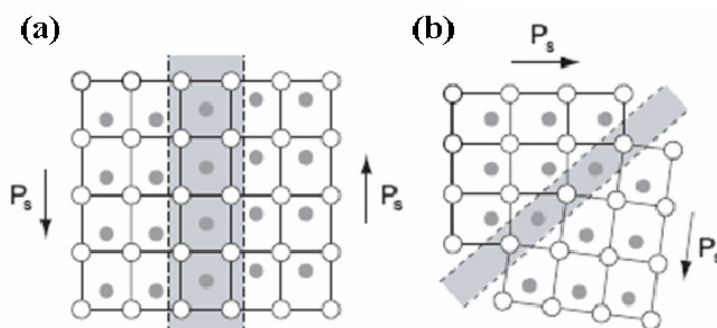


Figura B.2 Representación esquemática dos tipos de paredes de dominio para un material ferroeléctrico con simetría tetragonal (a) a 180° y (b) a 90° . Figura adaptada a partir de la referencia [4].

En el caso de un material policristalino, los diferentes cristales o granos distribuidos al azar y unidos entre sí a través del límite o frontera de grano están constituidos por dominios ferroeléctricos lo que provoca, en ausencia de campo eléctrico aplicado, que la polarización del material sea nula como se ha comentado anteriormente (figura B.3a). La aplicación de un campo eléctrico a través del material, disminuye la energía de aquellos dominios orientados en la dirección del campo eléctrico y, por tanto, promueve el crecimiento de las regiones cuya polarización está orientada paralela al campo a través del movimiento de las paredes de dominio (figura B.3b).

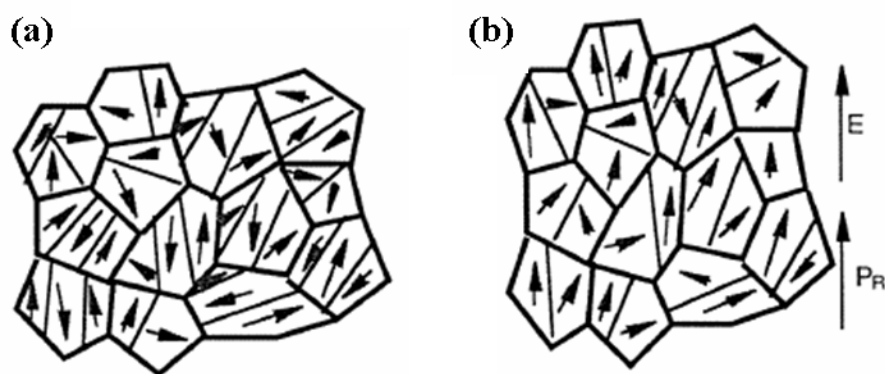


Figura B.3 Representación esquemática de la reorientación de dominios ferroeléctricos en un material policristalino bajo la aplicación de un campo eléctrico externo. Se muestra la dirección del campo aplicado (E) y la dirección de la polarización espontánea (P_s). Figura tomada de la referencia [4].

Esta reorientación cooperativa de la polarización da lugar a que la curva de la polarización frente al campo eléctrico de los materiales ferroeléctricos presente un ciclo de histéresis como el que se muestra en la figura B.4.

Al aplicar un campo eléctrico al material ferroeléctrico, los dominios con componente de la polarización orientados en la dirección del campo crecen a expensas de los demás (tramo O-A en la figura B.4). Cuando todos los dominios están alineados en la dirección del campo aplicado, se satura la polarización y el cristal actúa como un único dominio (A-B). La extrapolación de la región lineal de saturación a campo cero define la

polarización espontánea, P_s . Para un valor de campo igual a cero, el valor de la polarización es ligeramente inferior siendo ésta la polarización remanente del material, P_r (C). Una vez polarizado el material, es necesario aplicar un campo eléctrico en la dirección opuesta denominado campo coercitivo, E_C para anular la polarización remanente (C-D). La histéresis desaparece cuando el material se encuentra a una temperatura superior a su T_c mostrando una relación lineal entre polarización y campo eléctrico.

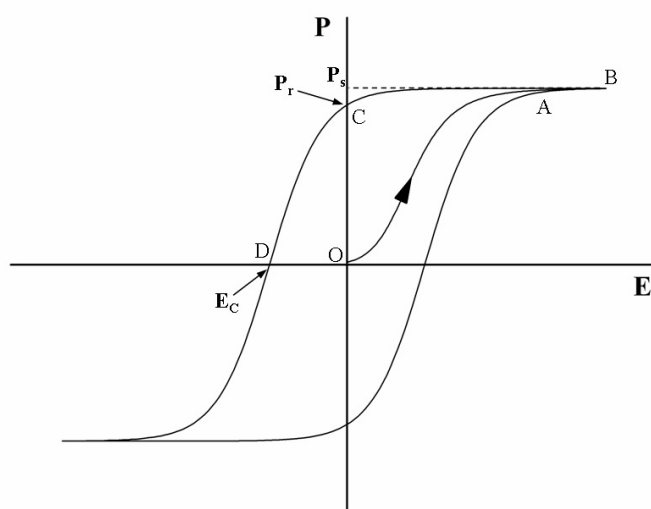


Figura B.4 Representación esquemática del ciclo de histéresis para un material ferroeléctrico.

El valor de la polarización remanente máxima que puede alcanzarse en un material policristalino depende de la configuración de dominios que presente el material así como del número de orientaciones equivalentes que pueda presentar la polarización espontánea en función de la simetría de la fase ferroeléctrica. Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones, el valor de la polarización remanente es aún menor debido a que no es posible llevar a cabo la reorientación completa de los dominios en la dirección del campo eléctrico como consecuencia de la compleja situación de tensiones internas y campos eléctricos que tiene lugar en los granos, así como el hecho de que alguno de los

dominios ferroeléctricos puede recuperar su orientación inicial al eliminar el campo externo.

B.2 Transiciones de fase ferroeléctricas

El estudio teórico de la ferroelectricidad desde un punto de vista macroscópico se aborda a través de la teoría de Ginzburg-Landau-Devonshire que se resume a continuación. Un estudio más detallado puede encontrarse en las referencias [5-6].

En un material ferroeléctrico, la transición de fase desde el estado ferroeléctrico al estado paraeléctrico implica la pérdida de la polarización espontánea al aumentar la temperatura. Esta pérdida de la polarización en función de la temperatura puede ocurrir de manera discontinua o continua dando lugar a transiciones de fase de primer orden o transiciones de fase de segundo orden, respectivamente.

Para describir la evolución del sistema en función de la temperatura es posible describir la energía libre U a través de un polinomio cuyo parámetro de orden en el caso de la transición ferroeléctrica es la polarización. Asumiendo que todas las tensiones son cero y suponiendo que el polinomio puede describir tanto la fase paraeléctrica como la ferroeléctrica con la dirección de polarización y el campo eléctrico aplicado a lo largo de uno de los ejes cristalográficos, la energía libre para temperaturas próximas a la transición puede describirse como:

$$U = \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\gamma}{4} P^4 + \frac{\delta}{6} P^6 - EP \quad (B1)$$

donde E es el campo eléctrico aplicado. La hipótesis fundamental de esta teoría establece que la polarización de equilibrio minimiza la función U , por lo tanto la configuración de equilibrio vendrá dada por el mínimo de esta ecuación:

$$\frac{\partial U}{\partial P} = \alpha P + \gamma P^3 + \delta P^5 - E = 0 \quad (B2)$$

En el caso de una transición de fase ferroeléctrica, es posible asumir que solamente el parámetro α depende de la temperatura, pudiendo considerar el resto prácticamente constantes. Cerca de la temperatura de la transición (T_c), la teoría de Davonshire considera que α muestra una dependencia lineal con la temperatura:

$$\alpha = \beta(T - T_c) \quad (B3)$$

donde β es positivo y $T > T_c$, siendo α la inversa de la permitividad (ϵ). Puesto que el parámetro δ es necesariamente positivo¹, el orden de la transición depende del signo del parámetro γ , siendo de primer orden si $\gamma < 0$ y de segundo orden si $\gamma > 0$.

B.2.1 Transición de fase de segundo orden

En la ecuación (B.1), si el parámetro $\gamma > 0$, los términos de mayor orden del polinomio pueden ser despreciados, pudiendo reescribir $\frac{\partial U}{\partial P}$, en ausencia de campo eléctrico externo, como:

$$\frac{\partial U}{\partial P} = \alpha P + \gamma P^3 = (\alpha + \gamma P^2)P = 0 \quad (B4)$$

La figura C.5 muestra el comportamiento de la energía libre para este tipo de transición. Si el término $\alpha > 0$ ($T > T_c$) la derivada se anula únicamente para $P = 0$. Sin embargo, cuando $\alpha < 0$, la ecuación se anula para dos valores de $P \neq 0$, $P_s = \pm \sqrt{-\frac{\alpha}{\gamma}}$, que describen los valores de equilibrio de la energía del sistema en ausencia de campo eléctrico, es decir, la polarización espontánea del material como una función de la temperatura. Por tanto, el material experimenta la transición de fase cuando $\alpha = 0$ ($T = T_c$).

¹ Para $\delta < 0$ $\lim_{P \rightarrow \infty} U = -\infty$

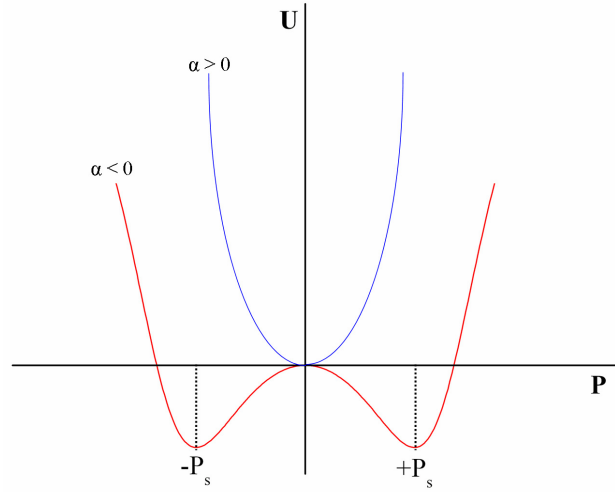


Figura B.5 Representación de la evolución de la energía libre para una transición de segundo orden.

Para $T < T_c$, la polarización espontánea y la permitividad se describen como:

$$P_s^2 = \frac{\beta(T_c - T)}{\gamma} \quad (B5)$$

$$\varepsilon = \frac{\partial P}{\partial E} = \frac{\partial^2 U}{\partial E^2} \quad (B6)$$

En presencia de un campo eléctrico, la expresión (B4) pasa a ser:

$$\frac{\partial U}{\partial P} = \alpha P + \gamma P^3 - E \quad (B7)$$

Por lo que el campo eléctrico en el equilibrio será:

$$E = \alpha P + \gamma P^3 \quad (B8)$$

$$1/\varepsilon = \frac{\partial E}{\partial P} = \alpha + 3\gamma P_s^2 \quad (B9)$$

Combinando las expresiones (B5) y (B9) se deduce:

$$\varepsilon = \frac{1}{2\beta(T_c - T)} \text{ para } T < T_c \quad (B10)$$

Las figuras B.6a y B.6b muestran la representación de las soluciones obtenidas para la polarización y la inversa de la permitividad en función de la temperatura,

respectivamente, en una transición de fase de segundo orden. Como puede observarse, la polarización disminuye de manera continua hasta anularse a T_c , mientras que la variación de $1/\epsilon$ mantiene una relación lineal con la temperatura, donde la relación entre la pendiente en la fase ferroeléctrica y la fase paraeléctrica es 2:1. Es importante señalar que la ecuación

$$\alpha = \frac{1}{\epsilon} = \beta(T - T_c) \quad (B11)$$

se denomina ecuación de Curie-Weiss y la cumplen aquellos materiales ferroeléctricos en su estado paraeléctrico a temperaturas superiores a su correspondiente T_c .

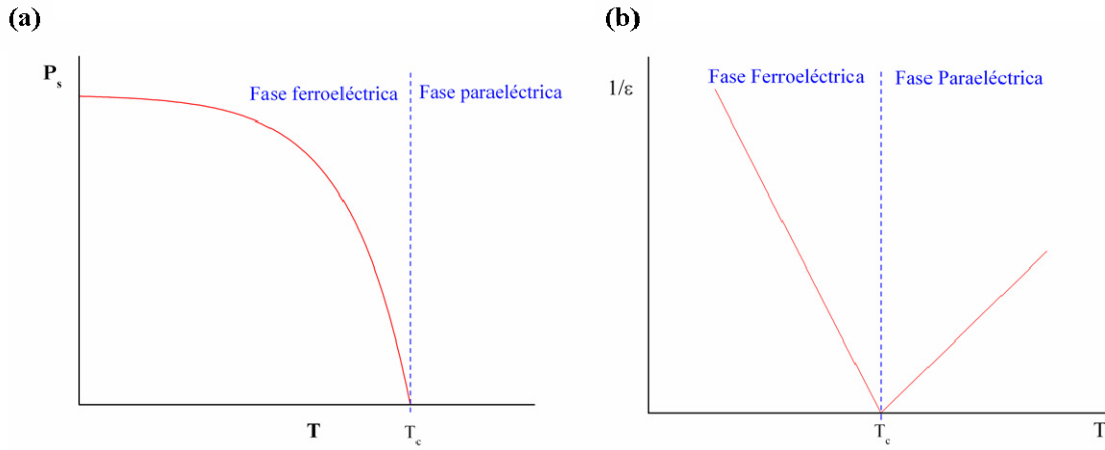


Figura B.6 Representación de la evolución de (a) la polarización espontánea y (b) de $1/\epsilon$ en función de la temperatura para una transición de fase ferroeléctrica de segundo orden.

B.2.2 Transición de fase de primer orden

Si se considera $\gamma < 0$ en la ecuación (C2) da lugar a que la función de la energía libre tenga dos mínimos idénticos, uno para $P_s = 0$ y otro a $P_s \neq 0$ a la misma temperatura.

$$\frac{\partial U}{\partial P} = \beta(T - T_0)P + \gamma P^3 + \delta P^5 - E = 0 \quad (B12)$$

La figura C.7 muestra el comportamiento de la energía libre para este tipo de transición orden-desorden, en ausencia de campo eléctrico.

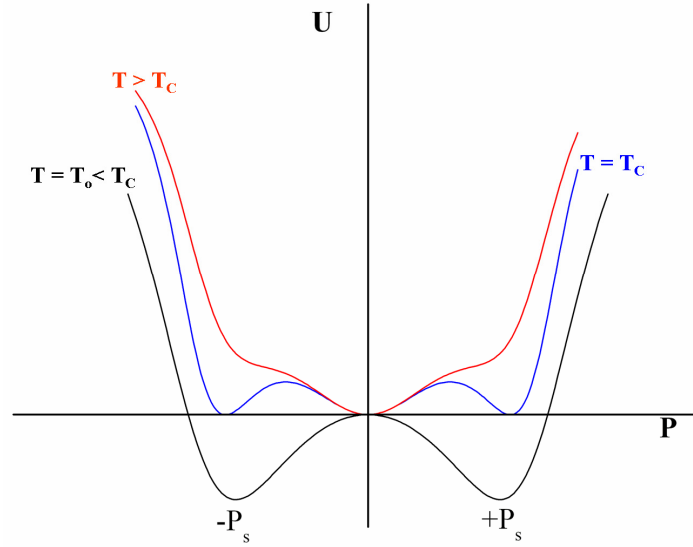


Figura B.7 Representación de la evolución de la energía libre para una transición de primer orden.

Como puede observarse, la temperatura de la transición, T_c , viene determinada por la

condiciones $U = 0$ y $\frac{\partial U}{\partial P} = 0$, para $P \neq 0$.

$$U = \frac{\beta(T - T_0)}{2} P^2 + \frac{\gamma}{4} P^4 + \frac{\delta}{6} P^6 = 0 \quad (B13)$$

$$\frac{\partial U}{\partial P} = \beta(T - T_0)P + \gamma P^3 + \delta P^5 = 0 \quad (B14)$$

Resolviendo este sistema para $T = T_c$ y $P \neq 0$

$$T_c = T_0 + \frac{3}{16} \frac{\gamma^2}{\beta\delta} \quad (B15)$$

donde es posible comprobar que $T_0 < T_c$. A $T = T_0$, el término cuadrático de la ecuación (B13) se anula y la función presenta entonces únicamente dos mínimos correspondientes a dos estados estables con $P \neq 0$ que describen los valores de equilibrio de polarización en ausencia de campo eléctrico correspondientes a la polarización espontánea.

Resolviendo la ecuación (B14), usando la ecuación (B15), se obtiene:

$$P_s^2 = \frac{\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 4\delta\beta(T - T_0)}}{2\delta} \quad (B16)$$

$$P_s^2 = \frac{3\gamma}{4\delta} \quad \text{para } T = T_c \quad (B17)$$

Por lo tanto el valor de P_s salta desde $P_s = 0$ a temperaturas superiores a la transición,

hasta $P_s = \sqrt{\frac{3\gamma}{4\delta}}$ cuando $T = T_c$, generando una discontinuidad en el parámetro de orden

característica de las transiciones de fase de primer orden como puede observarse en la figura B.8a.

Por otro lado, la permitividad en ausencia de campo eléctrico se expresa mediante la ecuación:

$$\frac{\partial P}{\partial E} = \varepsilon = \frac{1}{\beta(T - T_0) - 3\gamma P_s^2 + 5\delta P_s^4} \quad \text{Para } T < T_c \quad (B18)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\beta(T - T_0)} \quad \text{Para } T > T_c (P_s = 0) \quad (B19)$$

Para las temperaturas próximas a T_c es posible sustituir la ecuación (B15) en las ecuaciones (B18) y (B19). En el caso de la ecuación (B18), es posible realizar una aproximación realizando un desarrollo de Taylor en torno a T_c , obteniendo:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{3\gamma^2}{16\delta} + \beta(T - T_c) \quad T \rightarrow T_c^+ \quad (B20)$$

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{3\gamma^2}{4\delta} + 8\beta(T - T_c) \quad T \rightarrow T_c^- \quad (B21)$$

donde T_c^+ y T_c^- indican que la temperatura se aproxima a la transición desde valores mayores y menores, respectivamente, hasta la temperatura de la transición T_c .

Por tanto, la permitividad es finita pero discontinua a T_c como se observa en la figura B.8b.

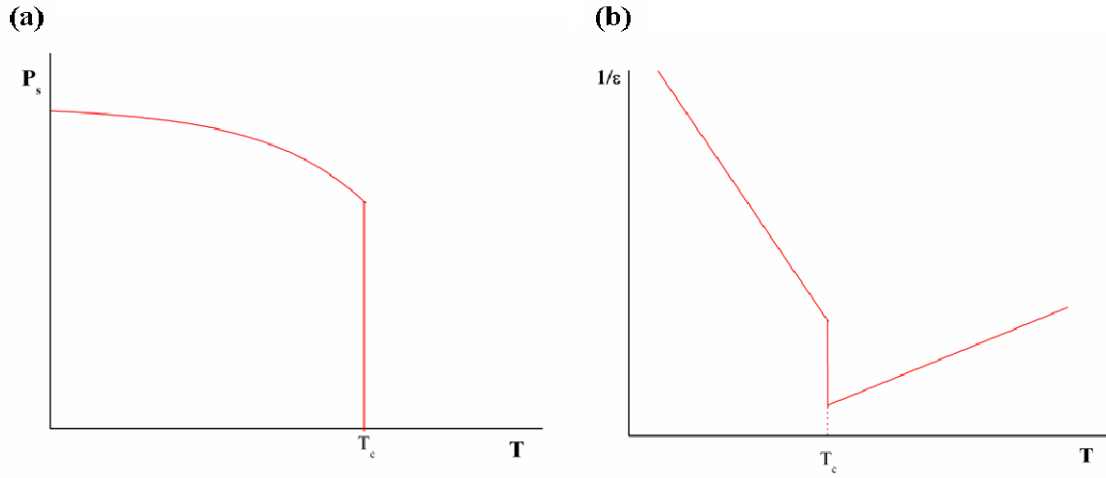


Figura B.8 Representación de la evolución de **(a)** la polarización espontánea y **(b)** de $1/\epsilon$ en función de la temperatura para una transición de fase ferroeléctrica de primer orden.

B.3 Variación de parámetros en función de la temperatura [6].

Al aplicar un campo eléctrico sobre un material aislante, las cargas eléctricas de signo contrario presentes en el cristal se desplazan en sentidos opuestos y, por tanto, se genera una *polarización eléctrica*, P_E , en el material. En el caso de un material ferroeléctrico, además de la polarización P_E , que resulta de la aplicación del campo eléctrico externo, el material posee una polarización espontánea, P_s , en ausencia de campo eléctrico, por lo que la polarización total del material puede definirse como:

$$P = P_s + P_E. \quad (B22)$$

La capacidad de polarización que presenta un material en ausencia de campo eléctrico está relacionada con el campo eléctrico aplicado mediante la expresión:

$$P_E = \epsilon_0 \chi E \quad (B23)$$

donde χ es la *susceptibilidad eléctrica* del material y ϵ_0 la *permitividad en el vacío* ($\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$)

La acción del campo aplicado sobre el material polarizable genera una densidad de carga que se opone al campo aplicado denominada *desplazamiento eléctrico*, D

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (B24)$$

Considerando la ecuación (C23),

$$D = \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi E = \epsilon_0 E (1 + \chi) = E \epsilon \quad (B25)$$

Por tanto, el desplazamiento eléctrico del material como consecuencia de la polarización inducida es directamente proporcional al campo eléctrico aplicado, siendo la constante de proporcionalidad la *permitividad* del material definida como:

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi) \quad (B26)$$

La *constante dieléctrica de un material* (K') está relacionada con la permitividad de dicho material a través de la expresión:

$$K = \epsilon/\epsilon_0 \quad (B27)$$

siendo la *constante dieléctrica*:

$$K' = (1 + \chi) \quad (B28)$$

Por tanto, la constante dieléctrica de un material es proporcional a su susceptibilidad eléctrica.

La susceptibilidad total que experimenta un material, y como consecuencia su polarización, puede considerarse como suma de cuatro contribuciones: una contribución *electrónica* (α_e) debida al desplazamiento y deformación de las nubes electrónicas con respecto a los núcleos atómicos por la aplicación del campo eléctrico, una contribución *iónica* (α_i), como consecuencia del desplazamiento de los iones que conforma la estructura cristalina y que viene determinada por los modos fonónicos de la red, una contribución *dipolar* (α_d) que implica la presencia de momentos dipolares permanentes en ausencia de campo eléctrico externo y, por último, la contribución *espacial* (α_s) que se observa en materiales que no son dieléctricos perfectos y que presentan cierto

movimiento de carga a largo alcance a través de los defectos estructurales. De estas contribuciones, las dos que más contribuyen a la polarización inducida por el campo eléctrico externo son la contribución iónica y la electrónica. La componente iónica a la susceptibilidad aumenta significativamente a temperaturas próximas a la temperatura de transición ferroeléctrica, y diverge para $T = T_c$ debido a que la frecuencia uno de los modos fonónicos, denominado *modo blando* a partir de la traducción del término inglés “*soft-mode*”, disminuye a medida que aumenta la temperatura hasta colapsar a $T = T_c$. La fuerza impulsora de este efecto está relacionada con la competencia entre las fuerzas de interacción a corto alcance entre los cationes que conforman la estructura y la fuerza de largo alcance entre los dipolos eléctricos a través de la estructura. Ambas fuerzas contribuyen a la frecuencia del modo óptico transversal y su cancelación mutua parece estar relacionada la inestabilidad estructural que origina la transición estructural [7-9]. Como consecuencia de este comportamiento, la variación de la constante dieléctrica relativa en función de la temperatura para un material ferroeléctrico aumenta a medida que aumenta la temperatura para valores cercanos a la temperatura de transición hasta alcanzar el máximo a T_c (figura B9).

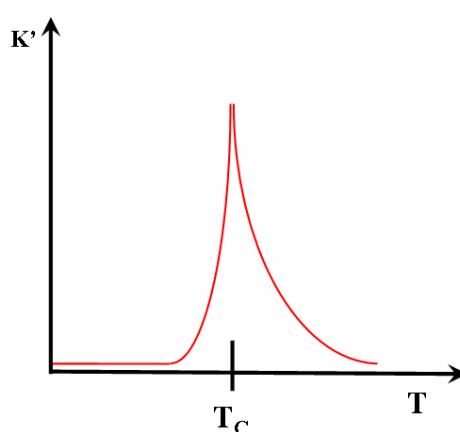


Figura B.9 Representación de la evolución de la constante dieléctrica relativa en función de la temperatura para una transición de fase ferroeléctrica de segundo orden.

Como se indicó en el apartado B.2, la variación de la curva $1/K'(T)$ satisface la ley de Curie-Weiss para $T > T_c$, donde la constante de Curie alcanza valores en torno a $\sim 1 \times 10^5$ K en el caso de las transiciones de fase desplazativas [10]. La posición del máximo no varía al variar la frecuencia de medida, aunque sí que puede observarse cierto ensanchamiento de la curva, así como variación del valor máximo de la constante dieléctrica en función de la frecuencia de medida como consecuencia de fenómenos de difusividad [11].

Debido a las distintas contribuciones que presenta la polarización, la respuesta de un material a la aplicación de un campo eléctrico externo depende de la frecuencia del campo aplicado. Así, como puede observarse en la figura B.10, mientras que en la región de audiofrecuencia (10^3 Hz) todos los procesos de polarización contribuyen a la polarización total, en el desplazamiento hasta la región de radiofrecuencia (10^6) se pierde la contribución espacial a la polarización. En la región de microondas (10^9), la elevada frecuencia impide que los dipolos tengan tiempo para reorientarse en el sentido del campo siendo la polarización dipolar la que deja de contribuir a la polarización total del material. Finalmente, a frecuencias aún mayores, la única contribución posible es la electrónica.

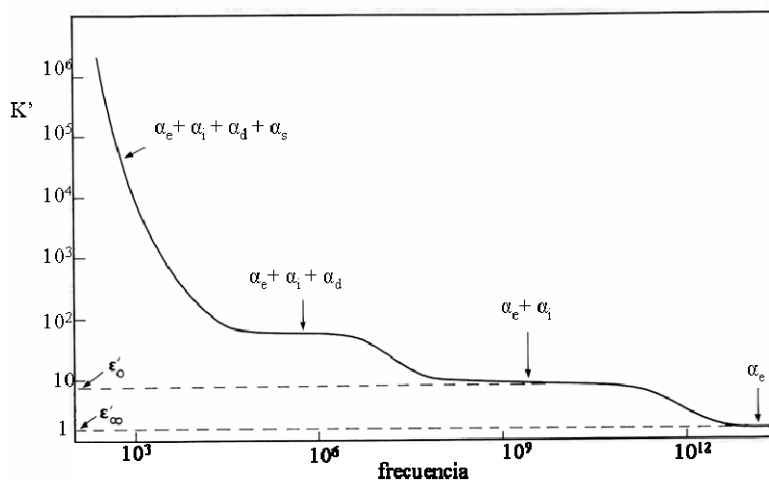


Figura B.10 Representación de la evolución de la constante dieléctrica relativa en función de la frecuencia. Figura adaptada a partir de la referencia [12].

Debido a esta respuesta en función de la frecuencia, la permitividad se trata como una función compleja:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i \varepsilon''(\omega) \quad (\text{B30})$$

donde ε' es la parte real de la permitividad, relacionada a través de la expresión (B27) con la constante dieléctrica (K') y ε'' es la parte imaginaria, que está relacionada con la pérdida dieléctrica a través de la expresión:

$$K'' = \varepsilon''/\varepsilon_0 \quad (\text{B31})$$

La pérdida dieléctrica (K'') indica la pérdida de energía eléctrica en forma de energía calorífica (efecto Joule) y, por tanto, es indicativa de la conductividad del material.

B.4 Materiales ferroeléctricos relaxores [13,14]

Desde el descubrimiento de los materiales ferroeléctricos relaxores por Smolenskii y *col.* [15], el interés suscitado por estos materiales ha dado lugar a un gran número de estudios dirigidos al entendimiento de sus propiedades singulares. Los materiales ferroeléctricos relaxores presentan diferencias significativas con respecto a los materiales ferroeléctricos clásicos, tanto en su respuesta eléctrica como en su comportamiento estructural, que se exponen a continuación.

Una característica estructural de los materiales ferroeléctricos relaxores es que presentan desorden composicional por lo que una misma posición cristalográfica es ocupada por una distribución desordenada de, al menos, dos iones diferentes. Unido a este hecho, el comportamiento ferroeléctricos relaxor está asociado a la presencia de regiones polares de tamaño nanométrico denominadas PNRs (*polar nanoregions*).

Igual que en el caso de un material ferroeléctrico clásico, los materiales ferroeléctricos relaxores existen en un estado paraeléctrico no polar a alta temperatura (figura B.11). A medida que disminuye la temperatura, en el material comienzan a formarse PNRs,

mostrando una distribución al azar de la orientación de sus momentos dipolares dando lugar a un estado ergódico relaxor. Esta transformación ocurre a la denominada temperatura de Burns (T_B) aunque dicha transformación no está asociada a ningún tipo de cambio estructural a nivel macroscópico en el material. A medida que disminuye la temperatura, la dinámica de las PNRs se ralentiza y a temperaturas suficientemente bajas, temperatura de *freezing* (T_f), las PNRs muestran comportamiento no ergódico, aunque, de nuevo, no se aprecia que ocurra ninguna transición estructural, manteniéndose la simetría no polar en la estructura.

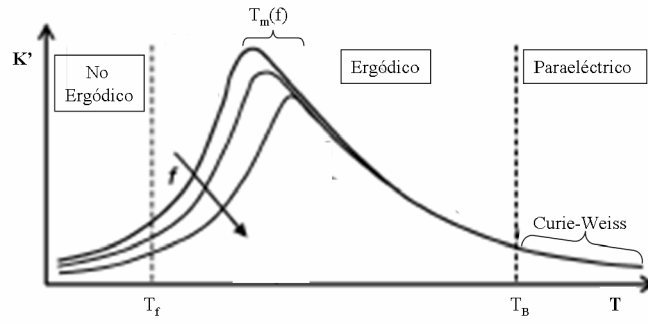


Figura C.11 Variación de K' en función de la temperatura y medida a distintas frecuencias para un material ferroeléctrico relaxor. Figura adaptada a partir de la referencia [14].

En un material relaxor, la variación de la constante dieléctrica con la temperatura presenta un máximo ancho cuya posición varía al variar la frecuencia de medida. Como puede observarse en la figura B12, la temperatura del máximo de la constante dieléctrica (T_m) se desplaza hacia mayores valores a medida que aumenta la frecuencia de medida. La dependencia de T_m con la frecuencia de medida obedece la ley de Vogel-Fulcher [16],

$$f = (\omega_0)^{-1} \exp [-E_a/(T_m - T_f)] \quad (B32)$$

donde f es la frecuencia de medida y T_m es la temperatura del máximo de la curva $K'(T)$ para una frecuencia dada, mientras que los parámetros de ajuste T_f (temperatura de

freezing), así como ω_0 y E_a (la frecuencia y la energía de activación del proceso) permiten caracterizar el comportamiento relaxor del material.

A diferencia de los materiales ferroeléctricos clásicos, el máximo en la curva $K'(T)$ en el caso del material ferroeléctricos relaxor no implica una transición estructural en el material y su presencia parece estar asociada a la disminución de la dinámica de las fluctuaciones dipolares en las PNRs. Además de esta diferencia, los materiales ferroeléctricos relaxores muestran un ciclo de histéresis más estrecho del que presenta normalmente un material ferroeléctrico clásico como puede observarse en la figura B.12, aunque al aplicar campos eléctricos suficientemente elevados, las PNRs pueden llegar a orientarse en la dirección del campo eléctrico aplicado llegando a exhibir una polarización remanente apreciable.

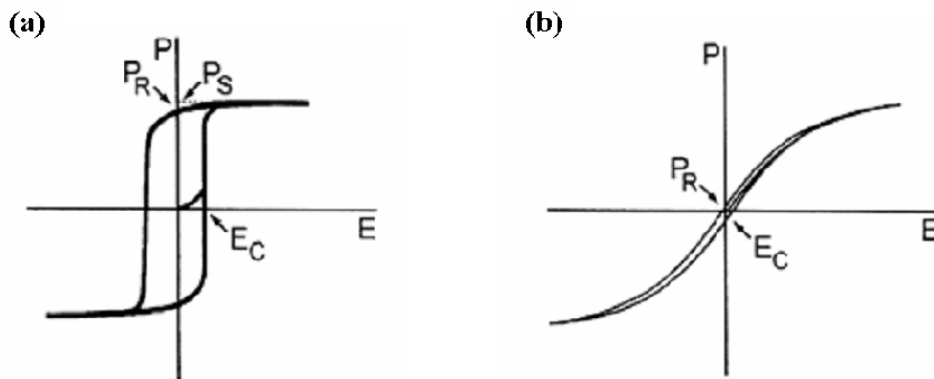


Figura B.12 Ciclo de histéresis obtenido en la curva P vs E para **(a)** un material ferroeléctricos clásico y **(b)** un material ferroeléctrico relaxor. Figura adaptada de la referencia [13].

Como se indicó en el apartado B.2.1, la polarización remanente en un material ferroeléctrico clásico que experimenta una transición de fase de segundo orden disminuye progresivamente a medida que aumenta la temperatura hasta que dicha polarización se anula a la temperatura de transición ferroeléctrica T_C (figura B.13). Sin embargo, la polarización remanente para un material ferroeléctrico relaxor disminuye gradualmente con la temperatura a través de T_m , mostrando polarización a temperaturas

muy superiores a la temperatura del máximo en la curva $K'(T)$, poniendo en evidencia la presencia de PNRs a temperaturas superiores a T_m .

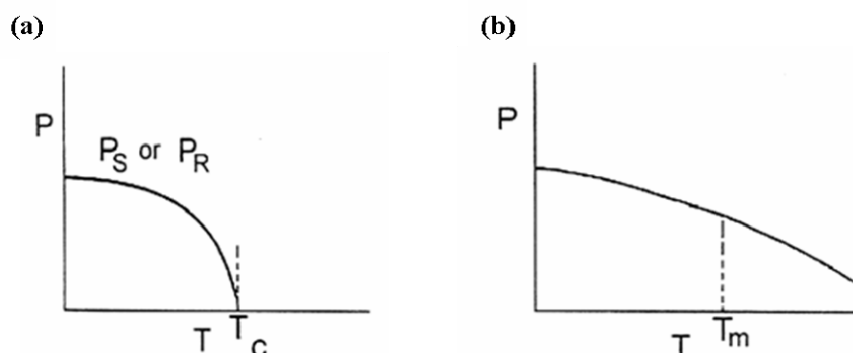


Figura B.13 Evolución de la polarización remanente con la temperatura para **(a)** un material ferroeléctrico clásico y **(b)** un material ferroeléctrico relaxor. Figura adaptada de la referencia [13].

La presencia de PNRs puede ser observada, además, de manera indirecta a través de diferentes propiedades del sistema. En este sentido, la variación de $1/K'$ pierde el comportamiento Curie-Weiss a partir de T_B como consecuencia de la interacción de las PNRs a temperaturas muy superiores a T_m (figura B.14). Además, tanto el índice de refracción óptico (n), como el volumen molar de la celda unidad (V_m) muestran variación lineal con la temperatura para $T > T_B$, presentando, en el caso del volumen de la celda unidad, una tendencia a mantener un valor constante para $T < T_B$.

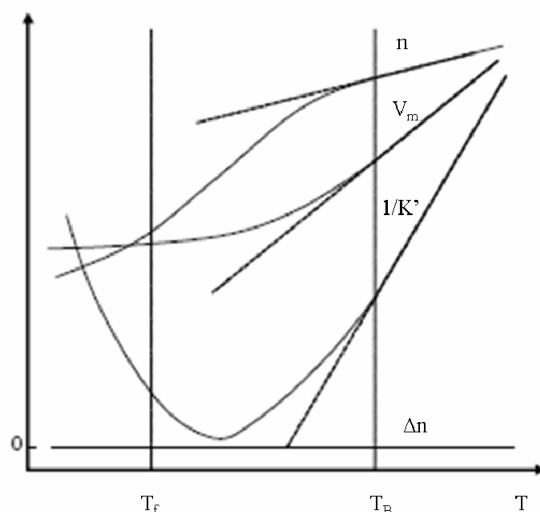


Figura B.14 Representación esquemática de la evolución de $1/K'$, el índice de refracción óptico (n) y el volumen de la celda unidad (V_m) en función de la temperatura para un material ferroeléctrico relaxor. Figura adaptada de la referencia [14], donde se observa además la variación de la birrefringencia Δn .

B.5 Aplicaciones de los materiales ferroeléctricos

Las aplicaciones de los materiales ferroeléctricos son numerosas, estando presentes en un gran número de dispositivos de uso común [17-19]. Desde el descubrimiento de BaTiO_3 la principal aplicación de estos materiales ha sido como material en *bulk* en dispositivos electrónicos empleados como condensadores, actuadores, transductores piezoeléctricos o detectores piroeléctricos aunque el desarrollo de los materiales ferroeléctricos en forma de lámina delgada [20] ha permitido la integración de estos materiales en chips semiconductores, dando lugar a un nuevo impulso a la investigación de estos materiales.

Del mismo modo que ocurre con otros materiales funcionales, la posible aplicación de los materiales ferroeléctricos y su empleo en dispositivos como resultado de sus propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas o electroópticas, depende en gran medida de su facilidad de conformado para ser adaptados a los dispositivos reales. Atendiendo a sus propiedades, los materiales ferroeléctricos cerámicos presentan un gran atractivo

desde el punto de vista del diseño de dispositivos y, aunque la demanda de dispositivos con materiales en *bulk* es aún importante, la tendencia en la industria es hacia el desarrollo cada vez mayor de dispositivos en lámina delgada (figura B.15). Las razones principales de este hecho son que los materiales en lámina delgada presentan voltajes de operación más bajos, tamaño y peso compatibles con su procesamiento para su integración en la tecnología del silicio, fabricación simple y bajos costes de integración en dispositivos.

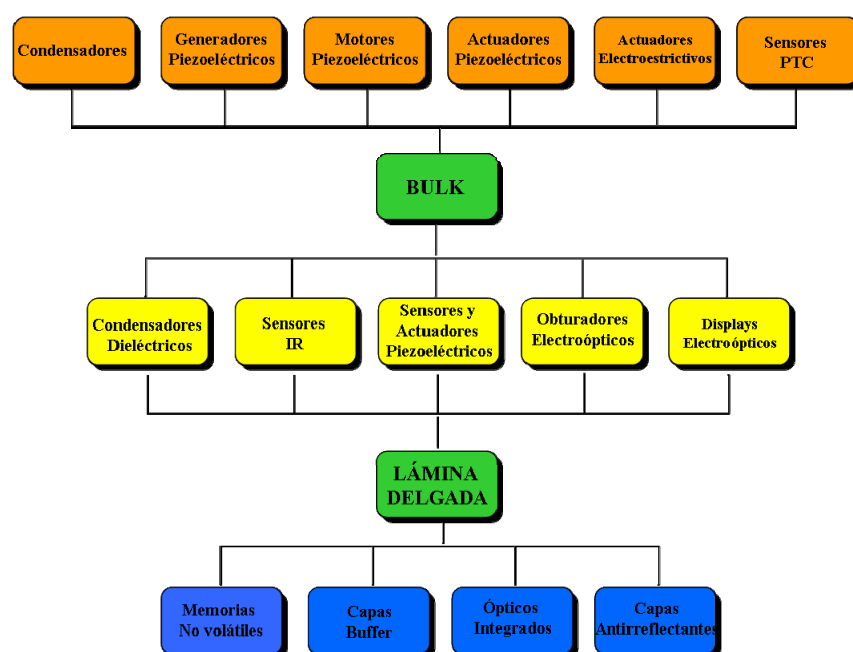


Figura C.15 Esquema de las principales aplicaciones de los materiales ferroeléctricos en bulk y en lámina delgada. Figura adaptada a partir de la referencia [17].

La principal aplicación de los materiales ferroeléctricos es como *condensadores*, debido a los elevados valores de la constante dieléctrica en torno a la temperatura de Curie. Para esta aplicación se emplean materiales ferroeléctricos cerámicos basados en BaTiO_3 o $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ tanto en bulk o como en láminas delgadas, así como materiales relaxores como $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ y $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. La investigación dirigida al desarrollo de *memorias* semiconductoras integradas que emplean láminas ferroeléctricas ha experimentado un fuerte impulso debido a que la capacidad para producir

condensadores de tamaño adecuado empleando óxido de silicio y metal es limitada. En este sentido, se ha considerado el uso de ferroeléctricos con alta constante dieléctrica o elevados campos coercitivos en la curva de polarización como una posible alternativa a este problema. Así, en el caso de las memorias DRAM (Dynamic Random Access Memory) se ha investigado el uso de SrTiO_3 y $\text{Ba}(\text{SrTi})\text{O}_3$, debido a que presentan elevada constante dieléctrica a temperatura ambiente y bajas pérdidas dieléctricas. Sin embargo, en el caso de las memorias FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) el material empleado ha sido PZT debido a su elevada histéresis en la curva P vs E .

Las principales aplicaciones derivadas del carácter piroeléctrico de los materiales ferroeléctricos son como *sensores de temperatura* y *detectores de luz infrarroja* empleándose para este propósito LiTaO_3 , $\text{Sr}_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ y $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ entre otros. Sin embargo, el mayor número de aplicaciones de los materiales ferroeléctricos derivan de su carácter piezoeléctrico, siendo las principales aplicaciones su empleo como *transductores*, *actuadores* o *controladores de frecuencia* siendo los principales materiales empleados en estos casos PZT, BaTiO_3 , $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Pb}$), PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, LiNbO_3 o LiTaO_3 .

Por último, los materiales ferroeléctricos se emplean en dispositivos electroópticos como válvulas de luz, deflectores de haz o protectores oculares debido a la ausencia de linealidad que presentan en la polarizabilidad (efecto electroóptico), siendo los materiales $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ o el sistema $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 los mayoritariamente empleados para estas aplicaciones.

Como se ha puesto de manifiesto, los materiales ferroeléctricos más utilizados en la fabricación de dispositivos comerciales son óxidos derivados de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. Sin embargo, la creciente preocupación medioambiental respecto al uso de óxidos de plomo, cuya volatilidad es elevada durante su procesado, ha impulsado la utilización de

materiales derivados de BaTiO_3 , así como de niobatos y tantalatos, bien con estructura tipo perovskita o TTB.

En este sentido, es importante señalar que la evolución de las propiedades ferroeléctricas observadas en el estudio de los materiales pertenecientes al sistema $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{NbO}_3$ en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.4$, presentada en esta tesis ha dado lugar a la solicitud de la patente ámbito nacional No. P200802216 en la cual se presenta un método para modificar de forma controlada las propiedades funcionales de materiales polares pertenecientes a sistemas derivados de la perovskita NaNbO_3 . La patente propuesta describe la variación de las propiedades eléctricas generada por efecto de la introducción de vacantes catiónicas A en el sistema $\text{NaNbO}_3\text{-SrNb}_2\text{O}_6$.

Así, en el caso del material $\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{NbO}_3$, el carácter ferroeléctrico de este material después de su polarización, con temperatura de Curie por encima de temperatura ambiente ($T_c = 254^\circ \text{C}$), permite su aplicación como material piezoeléctrico en sensores y actuadores [21]. Para el material $\text{Na}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{NbO}_3$, su carácter ferroeléctrico con temperatura de Curie por encima de temperatura ambiente ($T_c = 175^\circ \text{C}$), añadido a su transición ferro-paraeléctrica difusa, permite su aplicación como material piroeléctrico en sensores de radiación infrarroja a temperatura ambiente [22]. El comportamiento ferroeléctrico tipo relaxor observado para el material $\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{NbO}_3$ suele estar relacionado con un aumento de las propiedades de electrostricción lo que hace que esta composición tenga potencial uso como actuador [23]. Finalmente, en la composición $\text{Na}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{NbO}_3$, el máximo de permitividad se desplaza a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente. El carácter paraeléctrico a temperatura ambiente de esta composición añadido a la alta difusividad de la transición permite considerar a un comportamiento dieléctrico no lineal (varactor) de este material a temperatura ambiente, con potencial aplicación en sistemas sintonizables de alta frecuencia [24].

Bibliografía

- [1] Valasek, J. *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 475
- [2] Scott, J. F. *Science* **2007**, *315*, 954
- [3] Wul, B. K.; Goldman, L. M. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences, URSS* **1945**, *46*, 139
- [4] Damjanovic, D. *Rep. Prog. Phys.* **1998**, *61*, 1267
- [5] Lines M.; Glass, A. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Ed. Clarendon Press, Oxford, **1979**
- [6] Strukov, B. A.; Levanyuk, A. P. *Principios de Ferroelectricidad*. Ed. Universidad Autónoma de Madrid, **1988**
- [7] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 748.
- [8] Cochran, W. *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *3*, 412.
- [9] Scott, J. F. *Review of Modern Physics* **1974** *46*, 83
- [10] Jona, F.; Shirane, G. *Ferroelectric Crystals*, 14 (1962)
- [11] Uchino, K.; Nomura, S. *Ferroelectrics Letters Sect.* **1982**, *44*, 55
- [12] West, A. R. *Basic Solid State Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons, New York **1988**
- [13] Samara, G. A. *J. Phys.: Condens. Mater.* **2003**, *15*, R367.
- [14] Bokov, A. A.; Ye, Z.-G. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 31
- [15] Smolenskii, G. A.; Agranovskaya, A. L. *Sov. Phys.-Tech. Phys.* **1958**, 1380
- [16] Viehland, D.; Jang, S. G.; Cross, L. E.; Wutting, M. J. *Appl. Phys.*, **1990**, *68*, 2916
- [17] Haertling, G. H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, *82*, 797

- [18] Uchino, K., *Ferroelectric Devices* (Eds: Marcel Dekker), Pennsylvania, USA, **2003**
- [19] Scott, J.F. *Science*, **2007**, 315, 954
- [20] Scott, J. F.; Araujo, C. A. *Science*, **1989**, 246, 1400
- [21] Saito, Y.; Takao, H.; Tani, R.; Nonoyama, T.; Takatori, K.; Homma, T.; Nagaya, T.; Nakamura, M. *Nature* **2004**, 432, 84
- [22] Whatmore, R. W.; Patel, A.; Sorrocks, N. M.; Aiger,V. *Ferroelectrics* **1990**, 104, 269
- [23] Chen, A.; Zhi, A. *Advanced Materials* **2006**, 18, 103
- [24] Kozyrev, A.; Ivanov, A.; Samoilova, T.; Soldatenkov, O.; Astafiev, K.; Sengupta, L. *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, 5334

Anexo C

Datos Estructurales de $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

Tabla C.1 Distancias interatómicas correspondientes a Sr₂NaNb₅O₁₅ obtenidas a 300 K a partir del refinamiento de los datos de difracción de neutrones

Distancias de enlace (nm)			
Nb(1)-O(19)	0.198(3)	Nb(2)-O(19)	0.200(3)
-O(31)×2	0.196(5)	-O(31)×2	0.199(5)
-O(39)×2	0.194(5)	-O(39)×2	0.197(5)
-O(41)	0.200(4)	-O(41)	0.198(4)
<Nb(1)-O>	0.196(2)	<Nb(2)-O>	0.198(1)
Nb(3)-O(2)	0.201(3)	Nb(4)-O(3)	0.198(4)
-O(4)	0.197(2)	-O(8)	0.194(4)
-O(6)	0.199(4)	-O(10)	0.198(4)
-O(17)	0.202(3)	-O(16)	0.200(3)
-O(28)	0.203(3)	-O(23)	0.200(2)
-O(31)	0.194(4)	-O(26)	0.196(3)
<Nb(3)-O>	0.199(3)	<Nb(4)-O>	0.198(2)
Nb(5)-O(8)×2	0.195(5)	Nb(6)-O(9)×2	0.195(5)
-O(54)×2	0.195(5)	-O(55)×2	0.194(5)
-O(60)×2	0.197(2)	-O(60)×2	0.194(2)
<Nb(5)-O>	0.195(1)	<Nb(6)-O>	0.194(1)
Nb(7)-O(13)×2	0.196(5)	Nb(8)-O(14)×2	0.200(4)
-O(61)×2	0.197(5)	-O(62)×2	0.204(3)
-O(65)	0.201(3)	-O(65)	0.199(3)
-O(66)	0.203(3)	-O(66)	0.204(3)
<Nb(7)-O>	0.198(3)	<Nb(8)-O>	0.200(2)
Nb(9)-O(6)	0.200(4)	Nb(10)-O(7)	0.196(3)
-O(10)	0.195(4)	-O(11)	0.194(4)
-O(12)	0.202(3)	-O(14)	0.199(4)
-O(13)	0.196(4)	-O(20)	0.199(3)
-O(29)	0.207(3)	-O(29)	0.202(3)
-O(30)	0.196(3)	-O(30)	0.197(3)
<Nb(9)-O>	0.199(4)	<Nb(10)-O>	0.198(3)
Nb(11)-O(1)×2	0.199(5)	Nb(12)-O(18)×2	0.200(3)
-O(18)×2	0.201(2)	-O(22)×2	0.203(4)
-O(33)×2	0.193(5)	-O(34)×2	0.197(5)
<Nb(11)-O>	0.197(3)	<Nb(12)-O>	0.200(3)
Nb(13)-O(5)	0.206(3)	Nb(14)-O(15)	0.199(3)
-O(7)	0.198(4)	-O(21)	0.204(5)
-O(17)	0.202(3)	-O(22)	0.199(4)
-O(25)	0.203(4)	-O(25)	0.200(4)
-O(28)	0.202(3)	-O(27)	0.200(3)
-O(32)	0.196(4)	-O(36)	0.202(3)
<Nb(13)-O>	0.201(4)	<Nb(14)-O>	0.201(2)
Nb(15)-O(9)	0.194(4)	Nb(16)-O(12)	0.198(3)
-O(11)	0.201(4)	-O(47)	0.200(4)
-O(16)	0.201(3)	-O(56)	0.203(4)
-O(21)	0.199(4)	-O(61)	0.194(4)
-O(24)	0.203(3)	-O(63)	0.199(3)
-O(26)	0.196(3)	-O(64)	0.203(3)
<Nb(15)-O>	0.199(4)	<Nb(16)-O>	0.199(3)

Nb(17)-O(20)	0.198(3)	Nb(18)-O(43)	0.202(4)
-O(46)	0.201(4)	-O(52)	0.197(3)
-O(57)	0.202(4)	-O(54)	0.192(4)
-O(62)	0.196(4)	-O(56)	0.202(3)
-O(63)	0.201(3)	-O(58)	0.197(3)
-O(64)	0.202(3)	-O(59)	0.202(3)
<Nb(17)-O>	0.200(2)	<Nb(18)-O>	0.199(4)
Nb(19)-O(42)	0.200(4)	Nb(20)-O(1)	0.198(4)
-O(53)	0.202(3)	-O(2)	0.200(4)
-O(55)	0.189(4)	-O(3)	0.199(5)
-O(57)	0.206(4)	-O(15)	0.201(3)
-O(58)	0.197(3)	-O(27)	0.197(3)
-O(59)	0.199(3)	-O(35)	0.199(3)
<Nb(19)-O>	0.199(6)	<Nb(20)-O>	0.199(1)
Nb(21)-O(34)	0.193(4)	Nb(22)-O(33)	0.190(4)
-O(36)	0.205(3)	-O(35)	0.198(3)
-O(38)	0.196(4)	-O(37)	0.197(4)
-O(43)	0.200(3)	-O(42)	0.194(4)
-O(44)	0.200(3)	-O(44)	0.200(3)
-O(45)	0.197(3)	-O(45)	0.197(3)
<Nb(21)-O>	0.198(4)	<Nb(22)-O>	0.196(4)
Nb(23)-O(37)	0.200(4)	Nb(24)-O(38)	0.200(4)
-O(39)	0.195(4)	-O(40)	0.191(4)
-O(46)	0.196(3)	-O(47)	0.199(4)
-O(48)	0.200(3)	-O(49)	0.199(3)
-O(50)	0.196(3)	-O(50)	0.197(3)
-O(51)	0.196(3)	-O(51)	0.196(3)
<Nb(23)-O>	0.197(2)	<Nb(24)-O>	0.197(3)
Sr/Na(1)-O(37)	0.248(8)	Sr/Na(2)-O(37)	0.294(7)
-O(38)	0.274(8)	-O(38)	0.305(8)
-O(42)	0.271(8)	-O(42)	0.246(8)
-O(43)	0.287(9)	-O(43)	0.259(8)
-O(44)	0.306(7)	-O(45)	0.277(8)
-O(46)	0.278(8)	-O(46)	0.291(8)
-O(47)	0.247(8)	-O(47)	0.310(8)
-O(50)	0.293(7)	-O(51)	0.248(8)
-O(56)	0.233(8)	-O(56)	0.277(8)
-O(57)	0.312(7)	-O(57)	0.222(7)
-O(58)	0.242(7)	-O(59)	0.272(8)
-O(63)	0.256(7)	-O(64)	0.261(7)
<Sr/Na(1)-O>	0.27(2)	<Sr/Na(1)-O>	0.27(3)
Sr/Na(3)-O(2)	0.222(8)	Sr/Na(4)-O(2)	0.259(9)
-O(3)	0.304(9)	-O(3)	0.256(9)
-O(6)	0.260(8)	-O(6)	0.299(9)
-O(7)	0.275(9)	-O(7)	0.252(9)
-O(10)	0.296(9)	-O(10)	0.253(9)
-O(11)	0.276(9)	-O(11)	0.281(9)
-O(15)	0.275(8)	-O(21)	0.264(9)
-O(16)	0.272(8)	-O(25)	0.313(9)
-O(17)	0.276(8)	-O(26)	0.285(8)
-O(21)	0.302(9)	-O(27)	0.261(8)
-O(25)	0.252(8)	-O(28)	0.268(8)

-O(29)	0.279(8)	-O(30)	0.322(8)
<Sr/Na(3)-O>	0.27(2)	<Sr/Na(4)-O>	0.28(2)
Sr/Na(5)-O(2)	0.321(7)	Sr/Na(6)-O(2)	0.380(7)
-O(15)	0.345(7)	-O(25)	0.343(8)
-O(17)	0.362(6)	-O(27)	0.279(6)
-O(19)	0.307(4)	-O(28)	0.389(7)
-O(25)	0.278(8)	-O(31)	0.305(7)
-O(31)	0.249(7)	-O(32)	0.263(7)
-O(32)	0.287(7)	-O(35)	0.302(7)
-O(35)	0.255(7)	-O(36)	0.274(7)
-O(36)	0.256(7)	-O(37)	0.351(7)
-O(37)	0.339(7)	-O(38)	0.338(8)
-O(38)	0.342(8)	-O(39)	0.271(6)
-O(39)	0.333(7)	-O(40)	0.298(7)
-O(40)	0.294(7)	-O(41)	0.307(3)
-O(44)	0.342(7)	-O(45)	0.268(6)
-O(50)	0.383(6)	-O(51)	0.364(7)
<Sr/Na(5)-O>	0.31(4)	<Sr/Na(6)-O>	0.31(4)
Sr/Na(7)-O(1)	0.295(7)	Sr/Na(8)-O(18)	0.331(6)
	0.306(8)	-O(33)	0.325(8)
-O(3)	0.317(9)		0.283(7)
	0.338(8)	-O(34)	0.307(8)
-O(15)	0.261(7)		0.275(7)
-O(16)	0.272(7)	-O(42)	0.342(8)
-O(18)	0.278(6)		0.347(8)
-O(21)	0.330(8)	-O(43)	0.343(8)
	0.323(9)		0.345(8)
-O(22)	0.301(8)	-O(44)	0.320(7)
	0.263(7)	-O(45)	0.407(6)
-O(23)	0.273(7)	-O(52)	0.274(7)
-O(24)	0.257(7)	-O(53)	0.266(7)
-O(26)	0.382(7)	-O(58)	0.304(6)
-O(27)	0.412(6)	-O(59)	0.364(7)
<Sr/Na(7)-O>	0.31(4)	<Sr/Na(8)-O>	0.32(4)
Sr/Na(9)-O(8)	0.271(7)	Sr/Na(10)-O(8)	0.324(8)
-O(9)	0.265(7)	-O(9)	0.330(8)
-O(10)	0.352(8)	-O(10)	0.339(9)
-O(11)	0.345(9)	-O(11)	0.356(9)
-O(12)	0.274(7)	-O(12)	0.254(8)
-O(16)	0.373(7)	-O(20)	0.283(8)
-O(20)	0.266(8)	-O(26)	0.326(7)
-O(29)	0.280(7)	-O(30)	0.329(7)
-O(54)	0.254(7)	-O(54)	0.295(8)
-O(55)	0.270(7)	-O(55)	0.290(8)
-O(56)	0.334(7)	-O(56)	0.341(8)
-O(57)	0.361(7)	-O(57)	0.273(8)
-O(58)	0.336(6)	-O(59)	0.264(7)
-O(60)	0.298(4)	-O(60)	0.305(4)
-O(63)	0.356(6)	-O(64)	0.347(7)
<Sr/Na(9)-O>	0.31(4)	<Sr/Na(10)-O>	0.31(3)
Sr/Na(11)-O(4)	0.302(9)	Sr/Na(12)-O(4)	0.307(9)
-O(5)	0.303(9)	-O(5)	0.231(8)
-O(6)×2	0.322(9)	-O(6)×2	0.361(8)

-O(7)×2	0.337(8)	-O(7)×2	0.326(7)
-O(13)×2	0.273(9)	-O(13)×2	0.320(9)
-O(14)×2	0.221(8)	-O(14)×2	0.262(8)
-O(17)×2	0.274(5)	-O(28)×2	0.273(5)
-O(29)×2	0.384(5)	-O(30)×2	0.331(5)
-O(65)	0.341(5)	-O(66)	0.240(5)
<Sr/Na(11)-O>	0.30(5)	<Sr/Na(12)-O>	0.30(4)
Sr/Na(13)-O(46)×2	0.289(7)	Sr/Na(14)-O(46)×2	0.321(9)
-O(47)×2	0.311(7)	-O(47)×2	0.352(9)
-O(48)	0.250(9)	-O(48)	0.280(9)
-O(49)	0.318(9)	-O(49)	0.247(9)
-O(50)×2	0.291(7)	-O(51)×2	0.312(7)
-O(61)×2	0.318(8)	-O(61)×2	0.256(9)
-O(62)×2	0.310(8)	-O(62)×2	0.263(9)
-O(63)×2	0.300(5)	-O(64)×2	0.287(5)
-O(65)	0.258(7)	-O(66)	0.345(8)
<Sr/Na(13)-O>	0.29(2)	<Sr/Na(14)-O>	0.30(4)

Tabla C.2. Distancias interatómicas correspondientes a Sr₂NaNb₅O₁₅ obtenidas a 100 K a partir del refinamiento de los datos de difracción de neutrones

Distancias de enlace (nm)			
Nb(1)-O(19)	0.197(3)	Nb(2)-O(19)	0.198(3)
-O(31)×2	0.195(4)	-O(31)×2	0.196(4)
-O(39)×2	0.196(4)	-O(39)×2	0.200(4)
-O(41)	0.196(3)	-O(41)	0.198(3)
<Nb(1)-O>	0.196(1)	<Nb(2)-O>	0.198(2)
Nb(3)-O(2)	0.202(3)	Nb(4)-O(3)	0.199(3)
-O(4)	0.205(3)	-O(8)	0.193(4)
-O(6)	0.199(4)	-O(10)	0.198(3)
-O(17)	0.195(3)	-O(16)	0.198(3)
-O(28)	0.203(3)	-O(23)	0.207(3)
-O(31)	0.192(4)	-O(26)	0.203(3)
<Nb(3)-O>	0.200(5)	<Nb(4)-O>	0.200(5)
Nb(5)-O(8)×2	0.199(5)	Nb(6)-O(9)×2	0.199(5)
-O(54)×2	0.201(4)	-O(55)×2	0.197(5)
-O(60)×2	0.197(2)	-O(60)×2	0.196(2)
<Nb(5)-O>	0.199(1)	<Nb(6)-O>	0.197(1)
Nb(7)-O(13)×2	0.194(4)	Nb(8)-O(14)×2	0.200(4)
-O(61)×2	0.198(4)	-O(62)×2	0.201(4)
-O(65)	0.200(3)	-O(65)	0.203(3)
-O(66)	0.205(3)	-O(66)	0.202(3)
<Nb(7)-O>	0.198(4)	<Nb(8)-O>	0.200(1)
Nb(9)-O(6)	0.196(3)	Nb(10)-O(7)	0.197(4)
-O(10)	0.199(4)	-O(11)	0.201(4)
-O(12)	0.203(3)	-O(14)	0.204(4)
-O(13)	0.198(4)	-O(20)	0.202(3)
-O(29)	0.200(3)	-O(29)	0.200(3)
-O(30)	0.200(3)	-O(30)	0.197(3)
<Nb(9)-O>	0.199(2)	<Nb(10)-O>	0.200(3)
Nb(11)-O(1)×2	0.198(5)	Nb(12)-O(18)×2	0.205(2)
-O(18)×2	0.207(3)	-O(22)×2	0.192(5)
-O(33)×2	0.199(4)	-O(34)×2	0.199(4)
<Nb(11)-O>	0.201(4)	<Nb(12)-O>	0.199(2)
Nb(13)-O(5)	0.204(4)	Nb(14)-O(15)	0.201(3)
-O(7)	0.199(4)	-O(21)	0.204(4)
-O(17)	0.203(3)	-O(22)	0.198(4)
-O(25)	0.199(4)	-O(25)	0.195(4)
-O(28)	0.197(3)	-O(27)	0.202(3)
-O(32)	0.192(4)	-O(36)	0.199(3)
<Nb(13)-O>	0.199(4)	<Nb(14)-O>	0.199(3)
Nb(15)-O(9)	0.193(4)	Nb(16)-O(12)	0.205(3)
-O(11)	0.204(4)	-O(47)	0.205(4)
-O(16)	0.202(3)	-O(56)	0.201(4)
-O(21)	0.194(4)	-O(61)	0.197(4)
-O(24)	0.200(3)	-O(63)	0.193(3)
-O(26)	0.203(3)	-O(64)	0.200(3)
<Nb(15)-O>	0.199(5)	<Nb(16)-O>	0.200(5)

Nb(17)-O(20)	0.201(3)	Nb(18)-O(43)	0.202(4)
-O(46)	0.197(4)	-O(52)	0.201(3)
-O(57)	0.201(4)	-O(54)	0.194(4)
-O(62)	0.195(4)	-O(56)	0.201(4)
-O(63)	0.198(3)	-O(58)	0.203(3)
-O(64)	0.199(3)	-O(59)	0.202(3)
<Nb(17)-O>	0.199(2)	<Nb(18)-O>	0.200(3)
Nb(19)-O(42)	0.205(4)	Nb(20)-O(1)	0.198(4)
-O(53)	0.198(3)	-O(2)	0.201(4)
-O(55)	0.193(4)	-O(3)	0.204(4)
-O(57)	0.202(4)	-O(15)	0.197(3)
-O(58)	0.203(3)	-O(27)	0.201(3)
-O(59)	0.202(3)	-O(35)	0.198(3)
<Nb(19)-O>	0.200(4)	<Nb(20)-O>	0.200(2)
Nb(21)-O(34)	0.195(4)	Nb(22)-O(33)	0.197(4)
-O(36)	0.201(3)	-O(35)	0.197(3)
-O(38)	0.193(4)	-O(37)	0.198(4)
-O(43)	0.202(4)	-O(42)	0.200(4)
-O(44)	0.203(3)	-O(44)	0.202(3)
-O(45)	0.202(3)	-O(45)	0.209(3)
<Nb(21)-O>	0.199(4)	<Nb(22)-O>	0.200(4)
Nb(23)-O(37)	0.199(4)	Nb(24)-O(38)	0.195(4)
-O(39)	0.201(4)	-O(40)	0.202(4)
-O(46)	0.196(4)	-O(47)	0.200(3)
-O(48)	0.198(3)	-O(49)	0.203(3)
-O(50)	0.201(3)	-O(50)	0.200(3)
-O(51)	0.200(3)	-O(51)	0.198(3)
<Nb(23)-O>	0.199(2)	<Nb(24)-O>	0.200(2)
Sr/Na(1)-O(37)	0.247(8)	Sr/Na(2)-O(37)	0.324(8)
-O(38)	0.260(8)	-O(38)	0.286(8)
-O(42)	0.325(8)	-O(42)	0.259(8)
-O(43)	0.301(8)	-O(43)	0.241(8)
-O(44)	0.283(7)	-O(45)	0.302(7)
-O(46)	0.277(8)	-O(46)	0.264(8)
-O(47)	0.247(7)	-O(47)	0.322(7)
-O(50)	0.298(7)	-O(51)	0.234(6)
-O(56)	0.222(7)	-O(56)	0.299(7)
-O(57)	0.298(8)	-O(57)	0.270(8)
-O(58)	0.259(8)	-O(59)	0.302(7)
-O(63)	0.251(7)	-O(64)	0.264(7)
<Sr/Na(1)-O>	0.27(3)	<Sr/Na(1)-O>	0.28(3)
Sr/Na(3)-O(2)	0.197(9)	Sr/Na(4)-O(2)	0.283(9)
-O(3)	0.310(9)	-O(3)	0.282(9)
-O(6)	0.248(9)	-O(6)	0.258(9)
-O(7)	0.285(9)	-O(7)	0.253(9)
-O(10)	0.252(9)	-O(10)	0.248(9)
-O(11)	0.328(9)	-O(11)	0.244(9)
-O(15)	0.267(9)	-O(21)	0.258(9)
-O(16)	0.255(9)	-O(25)	0.284(9)
-O(17)	0.278(8)	-O(26)	0.281(8)
-O(21)	0.291(9)	-O(27)	0.297(8)
-O(25)	0.267(9)	-O(28)	0.284(9)

-O(29)	0.266(8)	-O(30)	0.302(8)
<Sr/Na(3)-O>	0.27(3)	<Sr/Na(4)-O>	0.27(2)
Sr/Na(5)-O(2)	0.309(7)	Sr/Na(6)-O(2)	0.400(8)
-O(15)	0.331(7)	-O(25)	0.347(8)
-O(17)	0.354(6)	-O(27)	0.280(6)
-O(19)	0.317(4)	-O(28)	0.365(7)
-O(25)	0.296(8)	-O(31)	0.270(7)
-O(31)	0.276(7)	-O(32)	0.250(7)
-O(32)	0.300(7)	-O(35)	0.323(7)
-O(35)	0.250(6)	-O(36)	0.300(7)
-O(36)	0.249(7)	-O(37)	0.356(8)
-O(37)	0.329(8)	-O(38)	0.351(8)
-O(38)	0.359(8)	-O(39)	0.246(6)
-O(39)	0.352(6)	-O(40)	0.254(7)
-O(40)	0.312(7)	-O(41)	0.287(3)
-O(44)	0.404(6)	-O(45)	0.279(6)
-O(50)	0.395(6)	-O(51)	0.330(7)
<Sr/Na(5)-O>	0.32(4)	<Sr/Na(6)-O>	0.31(5)
Sr/Na(7)-O(1)	0.291(9)	Sr/Na(8)-O(18)	0.355(6)
	0.302(7)	-O(33)	0.268(8)
-O(3)	0.331(7)		0.265(7)
	0.300(8)	-O(34)	0.338(8)
-O(15)	0.252(7)		0.301(7)
-O(16)	0.274(6)	-O(42)	0.296(7)
-O(18)	0.245(6)		0.316(8)
-O(21)	0.311(9)	-O(43)	0.346(8)
	0.361(8)		0.356(8)
-O(22)	0.272(7)	-O(44)	0.262(6)
	0.286(8)	-O(45)	0.405(6)
-O(23)	0.274(7)	-O(52)	0.292(7)
-O(24)	0.278(7)	-O(53)	0.240(7)
-O(26)	0.417(6)	-O(58)	0.255(7)
-O(27)	0.427(7)	-O(59)	0.352(7)
<Sr/Na(7)-O>	0.31(5)	<Sr/Na(8)-O>	0.31(5)
Sr/Na(9)-O(8)	0.278(7)	Sr/Na(10)-O(8)	0.361(8)
-O(9)	0.270(7)	-O(9)	0.359(8)
-O(10)	0.378(8)	-O(10)	0.405(8)
-O(11)	0.362(8)	-O(11)	0.342(8)
-O(12)	0.273(7)	-O(12)	0.254(8)
-O(16)	0.390(7)	-O(20)	0.237(7)
-O(20)	0.310(7)	-O(26)	0.340(7)
-O(29)	0.282(7)	-O(30)	0.343(6)
-O(54)	0.254(7)	-O(54)	0.309(8)
-O(55)	0.247(7)	-O(55)	0.294(9)
-O(56)	0.294(7)	-O(56)	0.333(8)
-O(57)	0.309(8)	-O(57)	0.247(8)
-O(58)	0.377(7)	-O(59)	0.252(6)
-O(60)	0.318(6)	-O(60)	0.321(7)
-O(63)	0.324(6)	-O(64)	0.311(7)
<Sr/Na(9)-O>	0.31(5)	<Sr/Na(10)-O>	0.31(5)
Sr/Na(11)-O(4)	0.247(9)	Sr/Na(12)-O(4)	0.292(9)
-O(5)	0.278(9)	-O(5)	0.250(9)
-O(6)×2	0.360(9)	-O(6)×2	0.358(9)

-O(7)×2	0.326(9)	-O(7)×2	0.331(9)
-O(13)×2	0.279(9)	-O(13)×2	0.311(9)
-O(14)×2	0.230(9)	-O(14)×2	0.272(9)
-O(17)×2	0.252(9)	-O(28)×2	0.298(7)
-O(29)×2	0.397(6)	-O(30)×2	0.324(5)
-O(65)	0.370(9)	-O(66)	0.221(8)
<Sr/Na(11)-O>	0.30(6)	<Sr/Na(12)-O>	0.30(4)
Sr/Na(13)-O(46)×2	0.340(8)	Sr/Na(14)-O(46)×2	0.304(7)
-O(47)×2	0.287(6)	-O(47)×2	0.377(7)
-O(48)	0.289(9)	-O(48)	0.246(9)
-O(49)	0.291(9)	-O(49)	0.297(9)
-O(50)×2	0.293(7)	-O(51)×2	0.350(6)
-O(61)×2	0.303(8)	-O(61)×2	0.287(8)
-O(62)×2	0.304(8)	-O(62)×2	0.242(8)
-O(63)×2	0.318(5)	-O(64)×2	0.299(5)
-O(65)	0.252(8)	-O(66)	0.353(8)
<Sr/Na(13)-O>	0.30(2)	<Sr/Na(14)-O>	0.31(4)

Lista de Acrónimos

APB: *Antiphase boundary* (frontera de antifase)

BNN: $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

BSNN: $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

HAADF Detector: *High Angle Annular Dark Field* (Detector anular de campo oscuro y ángulos altos)

HTSTEM: *High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy* (Microscopía electrónica de alta resolución en modo barrido)

HRTEM: *High Resolution Transmission Electron Microscopy* (Microscopía electrónica de alta resolución)

K': Constante dieléctrica

K'': pérdidas dieléctricas

MPB: *Morphotropic Phase Boundary* (Frontera de fase morfotrópica)

PNR: *Polarnano Region* (nanoregiones polares)

P_s: Polarización espontánea

PT: PbTiO_3

PMN: $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

PZN: $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

PZT: $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$

SAED: *Selected Area Electron Diffraction* (Difracción de electrones de área seleccionada)

SNN: $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

STEM: *Scanning Transmission Electron Microscopy* (Microscopía electrónica de transmisión en modo barrido)

T_B: Temperatura de Burns

T_c: Temperatura de Curie

T_f: Temperatura de freezing

TEM: *Transmission Electron Microscopy* (Microscopía electrónica de transmisión)

TSC: *Thermal Stimulated Current* (Corriente térmica estimulada)

TTB: *Tetragonal Tungsten Bronze* (Bronce tetragonal)

WDS: *Wavelength-Dispersive Spectrometer* (Espectrómetro de rayos X de dispersión de longitudes de onda)

XEDS: *X-ray Energy Dispersion Spectroscopy* (Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X)

